

Request Form for Translation

U. S. Serial No. : 09/780,729  
 Requester's Name: Peter Szekely  
 Phone No. : 308-2460  
 Fax No. : \_\_\_\_\_  
 Office Location: CP 3 4013  
 Art Unit/Org. : 1714  
 Group Director: Stone  
 Is this for Board of Patent Appeals? No

PTO 2002-4450

S.T.I.C. Translations Branch

Date of Request: 8/21/02  
 Date Needed By: 10/9/02  
 (Please do not write ASAP-indicate a specific date)

Phone: 308-0881  
 Fax: 308-0989  
 Location: Crystal Plaza 3/4  
 Room 2C01

SPE Signature Required for RUSH: \_\_\_\_\_

Document Identification (Select One):

\*\*(Note: Please attach a complete, legible copy of the document to be translated to this form)\*\*

1. X Patent Document No. 2841077  
 Language Japanese  
 Country Code JP  
 Publication Date 10/23/98  
 No. of Pages \_\_\_\_\_ (filled by STIC)

2. \_\_\_\_\_ Article Author \_\_\_\_\_  
 Language \_\_\_\_\_  
 Country \_\_\_\_\_  
 3. \_\_\_\_\_ Other Type of Document \_\_\_\_\_  
 Country \_\_\_\_\_  
 Language \_\_\_\_\_

Document Delivery (Select Preference):

X Delivery to nearest EIC/Office Date: \_\_\_\_\_ (STIC Only)  
X Call for Pick-up Date: 8-16-02 (STIC Only)  
 Fax Back Date: \_\_\_\_\_ (STIC Only)

STIC USE ONLYCopy/Search

Processor: \_\_\_\_\_  
 Date assigned: \_\_\_\_\_  
 Date filled: \_\_\_\_\_  
 Equivalent found: \_\_\_\_\_ (Yes/No)

Doc. No.: \_\_\_\_\_  
 Country: \_\_\_\_\_

Remarks: \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_

Translation

Date logged in: 8.21.02  
 PTO estimated words: \_\_\_\_\_  
 Number of pages: 34  
 In-House Translation Available: \_\_\_\_\_  
 In-House: \_\_\_\_\_ Contractor: \_\_\_\_\_  
 Translator: \_\_\_\_\_ Name: DW  
 Assigned: \_\_\_\_\_ Priority: P  
 Returned: \_\_\_\_\_ Sent: 8-21-02  
 Returned: 8-26-02

To assist us in providing the most cost effective service, please answer these questions:

Will you accept an English Language Equivalent?

Yes (Yes/No)

Will you accept an English abstract?

No (Yes/No)

Would you like a consultation with a translator to review the document prior to having a complete written translation?

No (Yes/No)

K40

RECEIVED  
 2002 AUG 21 PM 2:55  
 TRANSLATIONS DIVISION  
 PTO SCIENTIFIC LIBRARY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2841077号

(45) 発行日 平成10年(1998)12月24日

(24) 登録日 平成10年(1998)10月23日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
C 0 8 K 5/23		C 0 8 K 5/23
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00
// C 0 9 B 45/00		C 0 9 B 45/00

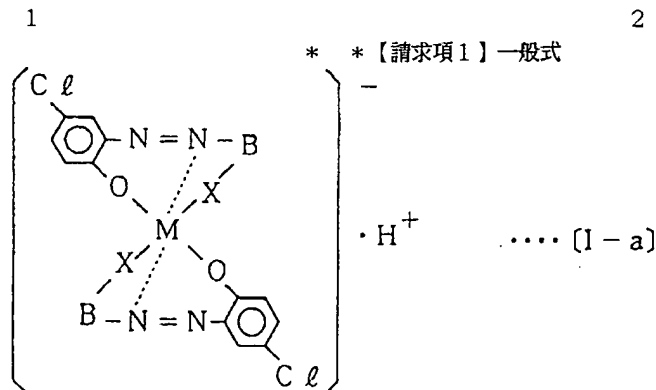
請求項の数 2 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平1-127058	(73) 特許権者	999999999 オリエント化学工業株式会社 大阪府大阪市旭区新森1丁目7番14号
(22) 出願日	平成1年(1989)5月19日	(72) 発明者	林 和彦 大阪府寝屋川市讃良東町8番1号 オリ エント化学工業株式会社生産技術センタ ー内
(65) 公開番号	特開平2-305832	(72) 発明者	大木 泰宏 大阪府寝屋川市讃良東町8番1号 オリ エント化学工業株式会社生産技術センタ ー内
(43) 公開日	平成2年(1990)12月19日	(74) 代理人	弁理士 高良 尚志
審査請求日	平成8年(1996)5月20日	審査官	杉原 進

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂の着色法

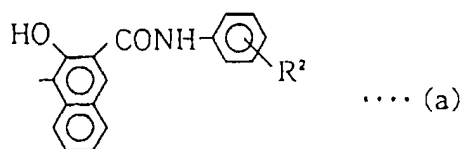
(57) 【特許請求の範囲】



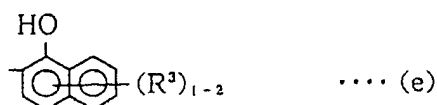
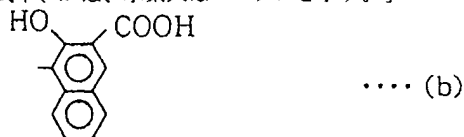
〔式中、

Bは下記式(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、  
(f)、(g)、(h)及び(i)で表わされるカップ※※リング成分残基の群から選ばれたカップリング成分残基  
を示し、Xは、アゾ基に隣接し、-O-、-S-、-CO  
2-又は-NH-を示し、Mは2価または3価の金属を示

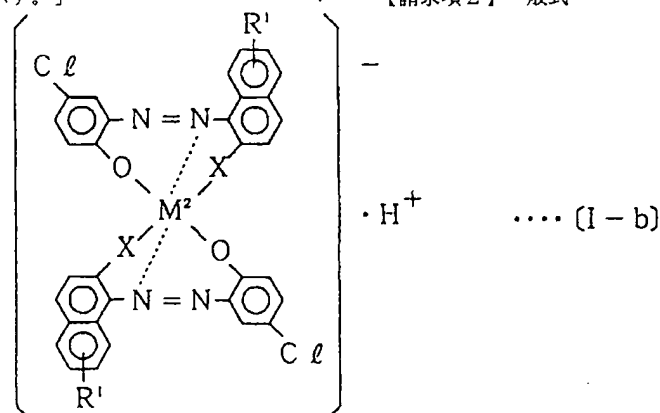
す。]で表わされる1:2型金属アゾ錯塩染料を熱可塑性樹脂に配合することを特徴とする熱可塑性樹脂の着色法。



[式中、R<sup>2</sup>は、水素又はハロゲンを示す。]



[式中、(R<sup>3</sup>)<sub>1-2</sub>は1～2個の置換基R<sup>3</sup>を意味し、各R<sup>3</sup>は、互いに独立的に、ハロゲン、メチル、メトキシ、水素又はヒドロキシを示す。]



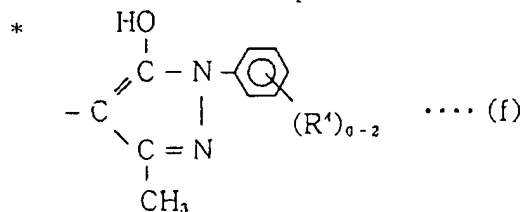
[式中、Xは、アゾ基に隣接し、-O-、-S-、-CO<sub>2</sub>-又は-NH-を示し、M<sup>2</sup>はCo、Fe、Cu、Ni、Zn又はAlを示し、R<sup>1</sup>は、水素、アセチルアミノ、メトキシカルボニルアミノ又はメトキシスルホニルアミノを示す。]で表わされる1:2型金属アゾ錯塩染料を熱可塑性樹脂に配合するこ

※とを特徴とする熱可塑性樹脂の着色法。

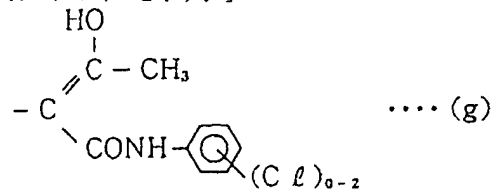
【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、汎用プラスチック、エンジニアリングプラスチック、電機・電子部品用樹脂、フィルム、モノフィラメント等の熱可塑性樹脂を、1:2型金属アゾ錯塩染



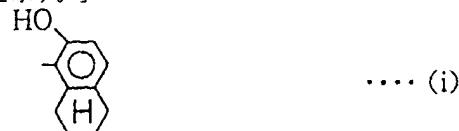
[式中、(R<sup>4</sup>)<sub>0-2</sub>は0～2個の置換基R<sup>4</sup>を意味し、各R<sup>4</sup>は、互いに独立的に、ハロゲン、スルファモイル又はC<sub>1-14</sub>-アルキルを示す。]



[式中、(C<sub>1</sub>)<sub>0-2</sub>は0～2個の置換基C<sub>1</sub>を意味する。]



[式中、R<sup>5</sup>は、フェニル、ハロゲン又はC<sub>1-18</sub>-アルキルを示す。]



料を用いて着色する方法に関する。

〔従来の技術〕

従来、熱可塑性樹脂の着色には、その用途、目的に応じて種々の顔料や染料が用いられている。

顔料は、無機顔料と有機顔料に大別され、通常、無機顔料は、隠蔽力、耐光性、耐熱性、耐候性などが要求される部材に用いられる。

有機顔料は、無機顔料に比べ、色彩が豊富であり、鮮明であり、着色力がまさっている等の理由により、よく用いられている。

しかし、有機顔料も、一般に、染料と比較すれば樹脂に対する溶解性が悪く、使用するためには分散加工が必要である。その上、着色力に劣るため使用量を多くしなければならず、そのため、着色の対象となった樹脂に、その機械的強度の低下等の悪影響を与える一要因となっていた。

一方、アゾ系、アントラキノン系、フタロシアニン系、アジン系、トリアリルメタン系等の油性染料や分散染料は、染料そのものが熱可塑性樹脂中に溶解して、分子状又はそれに近い状態になるため透明性に優れるとともに共に、有機顔料に比べて僅かな添加量で濃度の高い着色成形品が得られる利点がある。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかし、従来使用されてきた油性染料は、耐熱性や耐光性が十分であるとは言えない。

近時盛んに用いられている構造用、或は機械部材用として適合する高性能プラスチック、すなわち汎用エンジニアリングプラスチックと呼ばれる熱可塑性樹脂は、成形温度が高温であるもの、例えば250℃を越えるような \*

\*ものも多い。

そのため、従来は、熱可塑性樹脂の着色に油性染料を使用しても、成形温度が高温である場合は成形時に昇華や退色が生じるの殆ど実用に供し得ず、また、低温で成形された製品であっても、光により変退色を受け易かった。

本発明は、従来の熱可塑性樹脂の着色方法に存した如上の問題点に鑑み完成されたものであり、その第1の目的は、汎用プラスチックや汎用エンジニアリングプラスチックなどにおける比較的高い成形温度にも十分耐え得る、耐熱性に優れた熱可塑性樹脂の着色法を提供することにある。

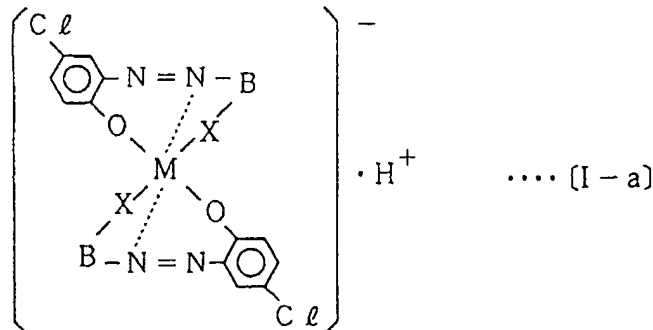
また本発明の第2の目的は、着色力が大きく、透明性及び色彩鮮明性に優れた熱可塑性樹脂の着色法を提供することにある。

更に本発明の第3の目的は、プラスチックの機械的強度の低下、成形収縮率の変化、発泡阻害等の障害が生じ難い熱可塑性樹脂の着色法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、上記目的を達成すべく研究を積み重ねた結果、4-クロロ-2-アミノフェノールをジアゾ成分とする特定のモノアゾ系色素の金属錯塩染料を使用して熱可塑性樹脂を染色した場合に、比較的高温の着色・成形条件においても、また光によっても変退色し難く、而も成形後においても色調が鮮明であり、且つ着色度が高いことを見出し、茲に本発明を完成したものである。

すなわち、本発明は、  
一般式



〔式中、  
Bは下記式(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、  
(f)、(g)、(h)及び(i)で表わされるカップリング成分残基の群から選ばれたカップリング成分残基を示し、Xは、アゾ基に隣接し、-O-、-S-、-O<sub>2</sub>-又は-NH-を示し、Mは2価または3価の金属を示す。〕で表わされる1:2型金属アゾ錯塩染料を熱可塑性樹脂に配合することを特徴とする熱可塑性樹脂の着色法である。

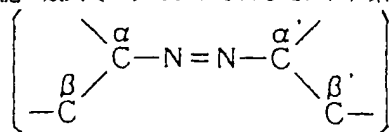
本発明方法による着色が耐熱性、耐光性に優れる理由※50

※は明らかではないが、使用する金属錯塩染料のジアゾ成分中の核置換クロル原子に因るものと推定される。

本発明においては、一般式〔I-a〕において対イオンが水素イオンであるため、対イオンが第1級～第3級アミンのアンモニウム又は第4級アンモニウム或はカチオン界面活性剤などであるアミン塩型金属錯塩染料を用いるよりも、耐移行性及び耐熱性に優れる。

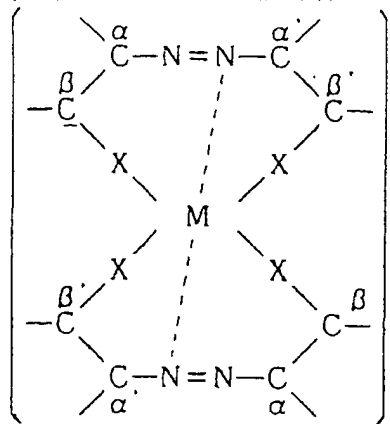
本発明方法において、上記の如く、モノアゾ系色素の1:2型金属アゾ錯塩染料を熱可塑性樹脂の着色剤として用いるものである。

7



. . . . . ( II )

5



⊖

 $\cdot A^{\oplus}$ 

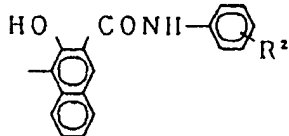
• • • • [ III ]

---

۲۲

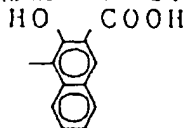
全性

物

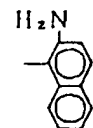


• • • • ( a )

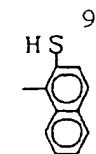
7



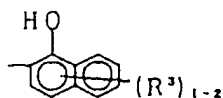
... (b)



• • • • (c)



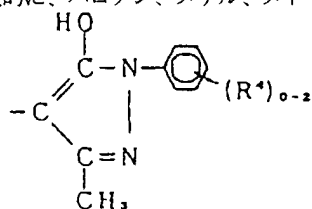
..... (d)



..... (e)

[式中、 $(R^3)_{1-2}$ は1～2個の置換基 $R^3$ を意味し、各 $R^3$ は、互いに独立的に、ハロゲン、メチル、メトキシ、\*

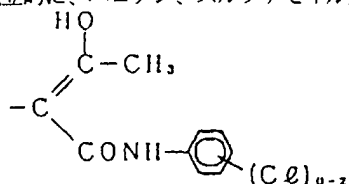
\*水素又はヒドロキシを示す。]



..... (f)

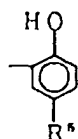
[式中、 $(R^4)_{0-2}$ は0～2個の置換基 $R^4$ を意味し、各 $R^4$ は、互いに独立的に、ハロゲン、スルファモイル又はC※

※ $C_{1-14}$ -アルキルを示す。]



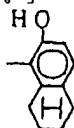
..... (g)

[式中、 $(Cl)_{0-2}$ は0～2個の置換基Clを意味する。]



..... (h)

[式中、 $R^5$ は、フェニル、ハロゲン又は $C_{1-18}$ -アルキルを示す。]

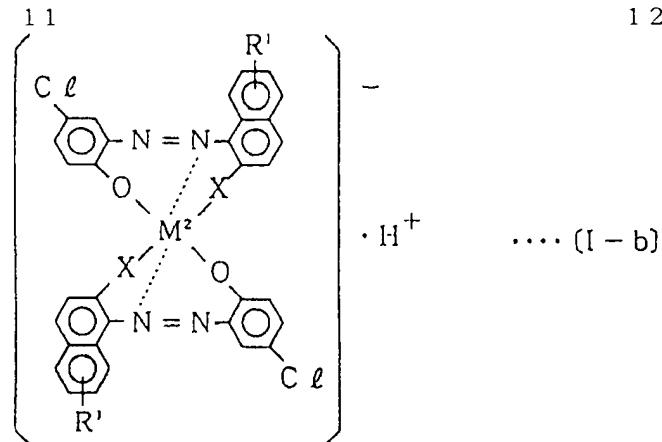


..... (i)

★ 一般式〔I-a〕で表わされる金属錯塩染料の金属Mは、錯体を形成し得る金属を指す。具対例として、2価または3価の金属から選ばれるクロム、コバルト、鉄、銅、ニッケル、亜鉛、アルミニウム等が挙げられる。好ましくは、クロム、コバルト、ニッケルである。

30 また、本発明の熱可塑性樹脂の着色法は、一般式

★



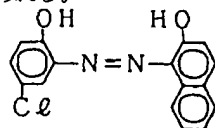
[式中、

Xは、アゾ基に隣接し、-O-、-S-、-CO<sub>2</sub>-又は-NH-を示し、M<sup>2</sup>はCo、Fe、Cu、Ni、Zn又はAlを示し、R'は、水素、アセチルアミノ、メトキシカルボニルアミノ又はメトキシスルホニルアミノを示す。]で表わされる1:2型金属アゾ錯塩染料を熱可塑性樹脂に配合するものとすることもできる。

本発明に係る金属錯塩染料の合成は、一般に良く知られているジアゾ化・カップリング反応によって得られるモノアゾ色素を、所望の金属錯塩化剤の存在下、水および/または有機溶媒、好ましくは、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコール等の水溶性有機溶剤中に分散又は溶解し、pH調整剤を加えて、反応して得られる。

一般式〔I-a〕及び一般式〔I-b〕における対イオンは水素であるから鉍酸を含む水で希釈して沈殿せしめ、ろ取することにより得られる。

金属錯塩化剤としては、塩化クロム、蟻酸クロム、酢酸クロム、硫酸コバルト、酢酸コバルト、塩化コバルト、酒石酸コバルト、塩化ニッケル、硫酸銅等の他、種々の金属キレート化剤が挙げられる。



で表わされるものである。

参考例2（色素の金属錯体化による1:2型金属錯塩染料の合成）

参考例1で得た色素①2分子量を20%エチレングリコールモノメチルエーテル水に溶解または分散した後、pHを6〜7に調整する。

次に、別のフラスコにて、塩化クロム（クロム量0.85〜1.2原子当量）を含む20%エチレングリコールモノメチルエーテル水溶液を調製し、前記色素溶液に注下した後、アルカリ性にし、90℃で、6時間反応する。

色素が全てクロム化されたことを確認した後、塩酸を用いてpHを6に調整し、ろ過、水洗、乾燥して、クロム※50

\* 次に、具体的な参考例を挙げて一般式〔I-a〕及び一般式〔I-b〕で表される金属錯塩染料の合成法を説明する。勿論、これらは何ら本発明を制限するものではない。

参考例1（シアゾ化・カップリング反応によるモノアゾ色素の合成）

20 4-クロロ-2-アミノフェノール1分子量の塩酸塩水溶液を調整した後、冷却し、5℃以下に保持しながら亜硝酸ナトリウム1.0〜1.2分子量を含む水溶液を滴下し、ジアゾ化する。

過剰の亜硝酸ナトリウムをスルファミン酸水溶液で分解して、4-クロロ-2-アミノフェノールのジアゾニウム塩水溶液を得る。

次いで、このジアゾニウム塩水溶液を、予め、水酸化ナトリウム水溶液に溶解したβ-ナフトール1分子量溶液中に滴下する。

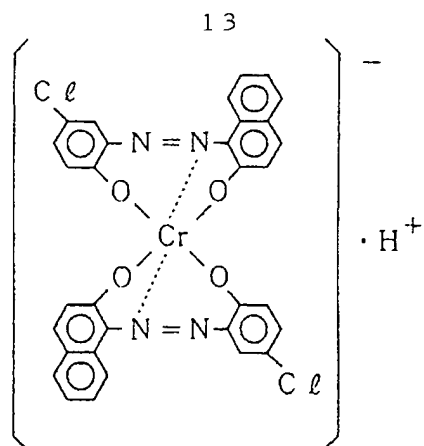
30 5℃で数時間攪拌した後、20℃〜60℃でカップリング反応する。

反応後、ろ過及び水洗を行い、乾燥して、254gの赤茶色色素①を得た。

色素①の構造式は、



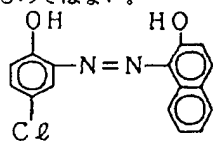
※錯塩染料を得た。このクロム錯塩染料の構造式は、



で表されるものである。

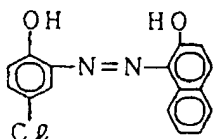
次に、本発明に用いる4-クロロ-2-アミノフェノールをジアゾ成分とする金属錯塩染料の例を列举する。但し、染料例(1)及び染料例(4)は参考例である。

勿論、本発明の方法に用いる染料はこれらに限られるものではない。



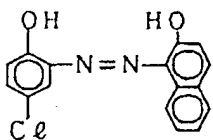
(1)

1 : 2 型クロム錯塩



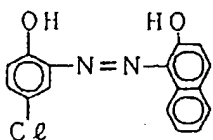
(2)

1 : 2 型コバルト錯塩

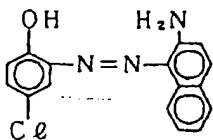


(3)

1 : 2 型ニッケル錯塩

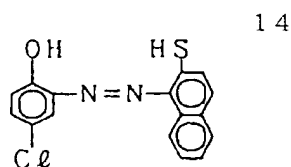


(4)

1 : 2 型クロム錯塩  
(ドデシルアミン塩)

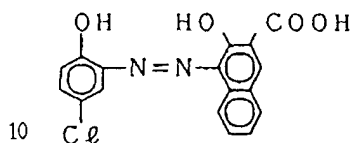
(5)

1 : 2 型クロム錯塩



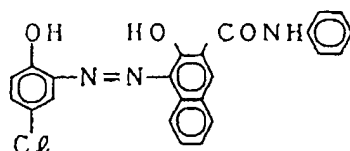
(6)

1 : 2 型コバルト錯塩



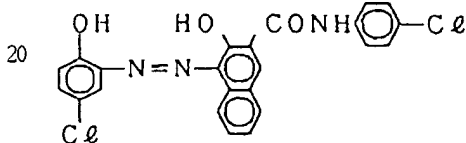
(7)

1 : 2 型クロム錯塩



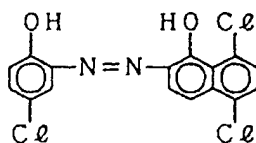
(8)

1 : 2 型クロム錯塩



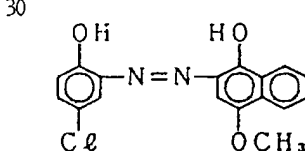
(9)

1 : 2 型クロム錯塩



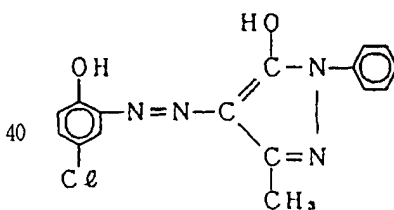
(10)

1 : 2 型クロム錯塩



(11)

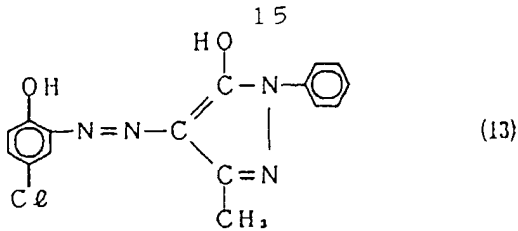
1 : 2 型クロム錯塩



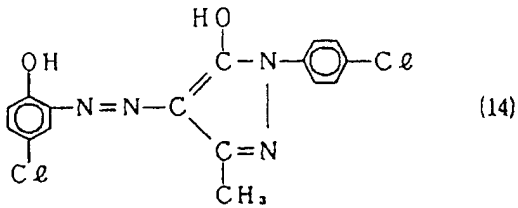
(12)

1 : 2 型クロム錯塩

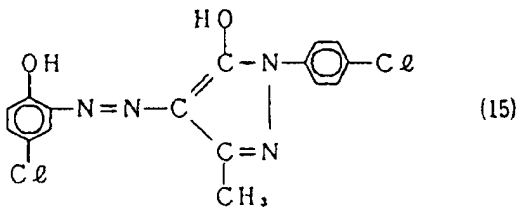




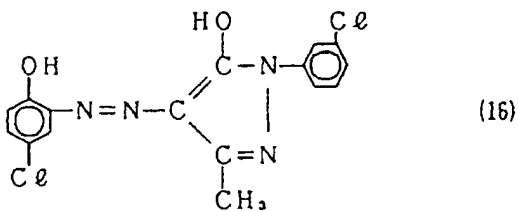
1 : 2 型コバルト 錯 塩



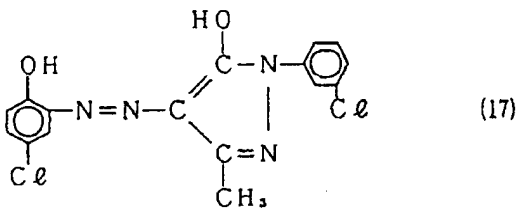
1 : 2 型クロム 錯 塩



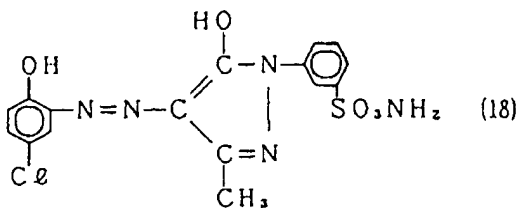
1 : 2 型コバルト 錯 塩



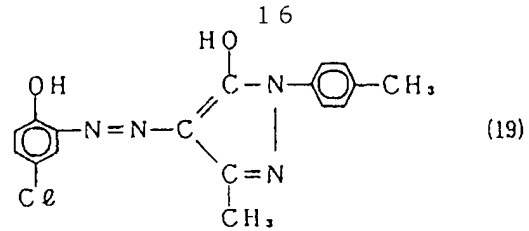
1 : 2 型クロム 錯 塩



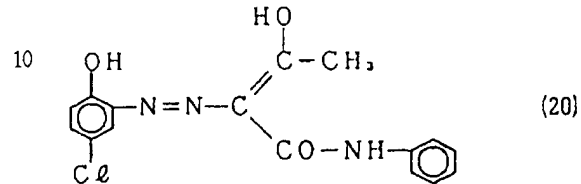
1 : 2 型コバルト 錯 塩



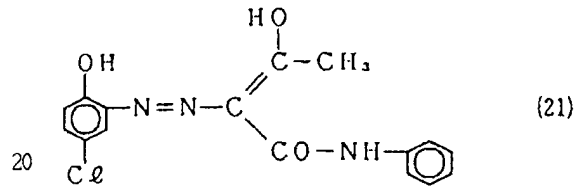
1 : 2 型クロム 錯 塩



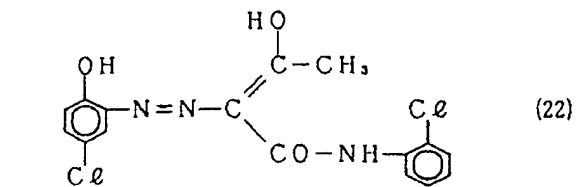
1 : 2 型クロム 錯 塩



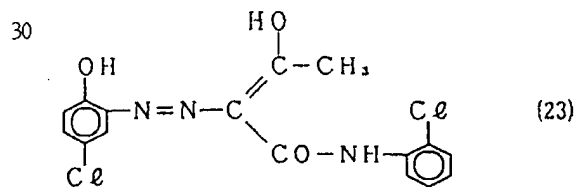
1 : 2 型クロム 錯 塩



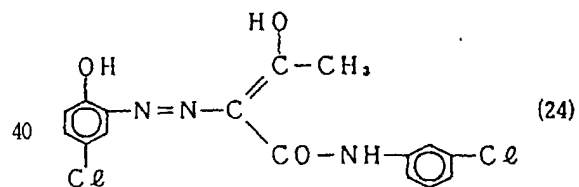
1 : 2 型ニッケル 錯 塩



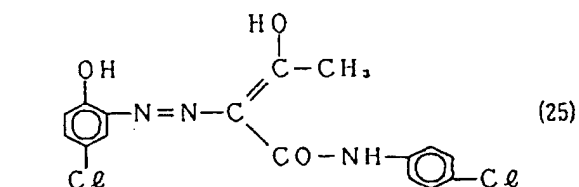
1 : 2 型クロム 錯 塩



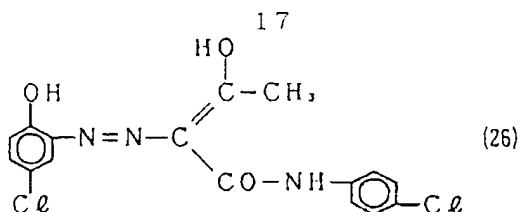
1 : 2 型コバルト 錯 塩



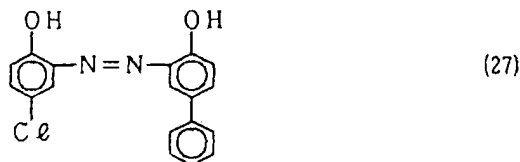
1 : 2 型クロム 錯 塩



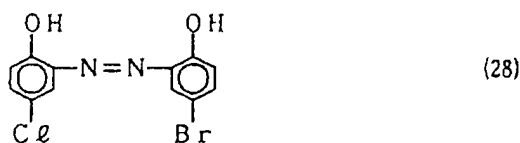
1 : 2 型コバルト 錯 塩



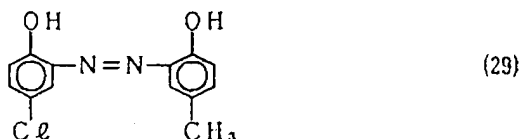
1 : 2 型 クロム 錯 塩



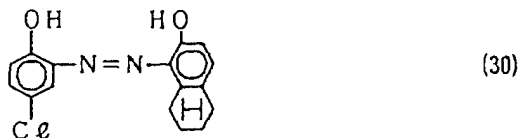
1 : 2 型 クロム 錯 塩



1 : 2 型 クロム 錯 塩



1 : 2 型 クロム 錯 塩



1 : 2 型 クロム 錯 塩

上記染料例に代表される、一般式〔I-a〕及び一般式〔I-b〕で表される1:2型金属錯塩染料は、本発明の方法に使用する熱可塑性樹脂、例えば、ポリスチレン、ポリアクリル等の汎用プラスチック及びポリアミド、ポリエステル、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリブチレンテフタレート、変性ポリフェニレンエーテル等の汎用エンジニアリングプラスチック或は、ポリサルフォン、ポリアリレート、ポリアミドイミド、ポリイミド等の所謂スーパーエンジニアリングプラスチックとの熔融・混練りより、樹脂を黄色～オレンジ色～赤色～紫色～黒色に着色することが出来る。

尚、ここにいう色相・色彩は樹脂に対する溶解色であり、金属Mにより異なる。金属としてクロムを用いた場合が最も深色であり、コバルト、ニッケル等の場合はクロムに比し浅色となる。

染料の使用量は、一般に熱可塑性樹脂100重量部に対して、0.01～1.0重量部、好ましくは、0.05～0.5重量部である。

また、成形品の用途、目的に応じて、無機顔料、有機顔料等の着色剤と配合・調色として使用できる。

#### 〔発明の効果〕

本発明着色法によれば、従来行なわれてきた1:2型金属錯塩染料を用いる着色に比し耐熱性及び耐光性に優れ、而も色相鮮明な熱可塑性樹脂の着色物を得ることが可能である。

また、本発明着色法に用いる1:2型金属錯塩染料は、従来使用されてきたところの顔料とは異なり、樹脂に対する溶解性に長じるため、着色物の透明性に優れる上に、着色力が大きいので、たとえば顔料の1/2～1/10程度の少量の使用で、顔料と同等の濃度に着色できる。従って、本発明着色法によれば、従来プラスチック着色の際しばしば起きていた成形品の物性低下を容易に回避し得る。そのため、濃度マスターバッチも容易となり、更に、ポリアミドのごとく着色物を延伸して糸状、フィルム状にする場合の、抗張力、伸び等の物性への悪影響も回避容易である。また、着色物の耐移行性にも優れる。

このように、本発明着色法によれば、着色された熱可塑性樹脂についての、射出成形、押出成形等の各種成形方法による成形加工及び自動車部品、OA機器、人工毛髪、ブラシ等への使用等を幅広い条件下で行ない得、その産業上の利用性は多大である。

#### 〔実施例〕

以下、実施例により、さらに詳細に本発明を説明するが、いうまでもなく、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例により何ら制約を受けるものではない。

#### 実施例1

ポリアミド樹脂（商品名：レオナ1300S、旭化成社製）1000部と染料例（12）0.5重量部（以下、重量部を部と略す。）をステンレス製タンブラーに入れ、1時間よく撹拌した。

この混合物を、ベント式押出機（商品名：E30SV、エンブラ産業社製）を使い、260℃で熔融混合し、常法にて着色ペレットを作成した。

次にこのペレットを、80℃で3時間乾燥処理した後、射出成形機（商品名：K25-C、川口鉄工社製）にて通常の方法（240℃）でテスト板を作ったところ、黒色の成形板が得られた。

#### 実施例2

ポリアミド樹脂（商品名：アミランCM-3001、東レ社製）1000部と染料例（2）1部から、実施例1と同様に処理して紫色の成形板を得た。

#### 実施例3

ポリアミド樹脂（商品名：アミランCM-1017、東レ社製）1000部と染料例（3）1部から、実施例1と同様に処理して赤紫色の成形板を得た。

#### 実施例4

ポリアミド樹脂（商品名：アミランCM-1017、東レ社

19

製)1000部と染料例(27)1部から、実施例1と同様に処理して茶色の成形板を得た。

#### 実施例5

ポリアミド樹脂(商品名:アミランCM-3001,東レ社製)1000部と染料例(10)1部から、実施例1と同様に処理して黒色の成形板を得た。

#### 実施例6

ポリアミド樹脂(商品名:アミランCM-1017,東レ社製)1000部と染料例(9)1部から、実施例1と同様に処理して赤黒色の成形板を得た。

#### 実施例7

ポリブチレンテフタレート(商品名:PBT-1401,東レ社製)500部と染料例(16)1部から、実施例1と同様に処理して赤色の成形板を得た。

#### 実施例8

ポリアミド樹脂(商品名:アミランCM-1017,東レ社製)1000部と染料例(20)1部から、実施例1と同様に処理して橙色の成形板を得た。

#### 実施例9

ポリスチレン樹脂(商品名:ダイレックス-R 42 20 108 1,三菱モンサント社製)500部と染料例(24)2部から、実施例1と同様に処理して透明な橙色の成形板を得た。

次に、本発明に用いる金属錯塩染料染料におけるジアゾ成分のみを別のものに代えた1:2型金属錯塩染料、すなわち比較染料を使用した比較例を示す。

#### 比較例1

比較染料(イ)を用いる外は実施例1と同様にして青黒色の成形板を得た。

#### 比較例2

比較染料(ロ)を用いる外は実施例2と同様にして青紫色の成形板を得た。

#### 比較例3

比較染料(ハ)を用いる外は実施例3と同様にして半透明の褐色の成形板を得た。

#### 比較例4

比較染料(ニ)を用いる外は実施例4と同様にして成形板を得た。色は淡褐色であったが、発色が悪く、十分な着色品といえるものではなかった。

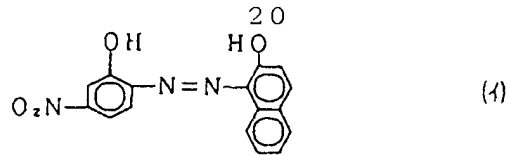
#### 比較例5

比較染料(ホ)を用いる外は実施例12と同様にして橙色の成形板を得た。

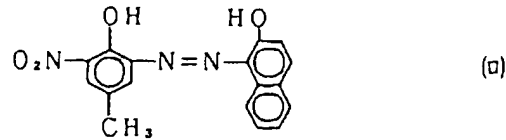
#### 比較例6

比較染料(ヘ)を用いる外は実施例11と同様にして赤色の成形板を得た。

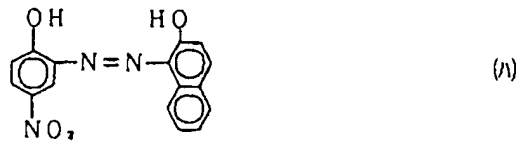
上記比較例に用いた比較染料を以下に示す。



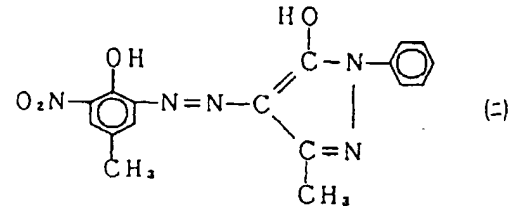
1 : 2 型 クロム 錯 塩



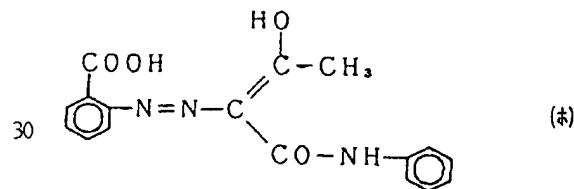
1 : 2 型 クロム 錯 塩



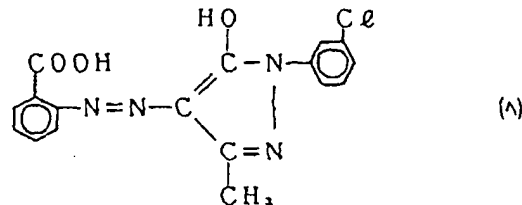
1 : 2 型 クロム 錯 塩



1 : 2 型 クロム 錯 塩



1 : 2 型 クロム 錯 塩



1 : 2 型 クロム 錯 塩

以上の実施例及び比較例に関し、耐熱性、耐光性、耐移行性及び色彩鮮明性について、下記により評価を行なった結果を第1表に示す。

#### 耐熱性

射出成形の条件を300℃とし、3分間その温度に保持した後、上記実施例と同様にテスト板を作成し、常態との変退色の度合を、グレー・スケール(JIS L0804)にて判定した。

#### 50 耐光性

21

22

フェードメーター（カーボンアーク式）に40時間かけ、常態との比較をブルー・スケール（JIS L0841）にて判定した。

耐移行性

無着色の成形板2枚の間に200g/cm<sup>2</sup>の荷重で挟み、12\*

\*0°Cで24時間保持して、その無着色の成形板への汚染度をグレー・スケール（JIS L0805）で判定した。

色彩鮮明性

肉眼により評価した。◎は優良、○は良、△はやや不良、×は不良をそれぞれ示す。

第 1 表

	No.	染料例	耐熱性 (級)	耐光性 (級)	耐移行性 (級)	樹脂	色彩	色彩鮮明性
実 施 例	1	12	5	7	5	PA	赤	◎
	2	2	4-5	7	5	PA	紫	◎
	3	3	4-5	6	5	PA	赤紫	○
	4	27	4-5	5	5	PA	茶	○
	5	10	4-5	5	5	PA	黒	◎
	6	9	4-5	5	5	PA	赤黒	○
	7	16	5	5	5	PBT	赤	◎
	8	20	4-5	5	5	PA	橙	◎
	9	24	4	5	5	PS	橙	◎
比 較 例	1	イ	3	3	5	PA	青黒	○
	2	ロ	3	4	5	PBT	青紫	○
	3	ハ	4	4	5	PS	褐色	△
	4	ニ	1	—	5	PA	淡褐色	×
	5	ホ	2-3	5	5	PA	橙	○
	6	ヘ	4-5	5	5	PBT	赤	○

第1表中、PAはポリアミド、PBTはポリブチレンテフタレート、PSはポリスチレンを、それぞれ示す。また、※

※比較例4については、熱による退色が著しく、耐光性を判定することができなかった。

フロントページの続き

(72)発明者 内藤 保

大阪府寝屋川市讃良東町 8 番 1 号 オリ  
エント化学工業株式会社生産技術センタ  
ー内

(56)参考文献 特開 昭55-25493 ( J P , A )

特開 昭54-40826 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>6</sup>, D B 名)

C09B 45/00 - 46/00

C08K 5/00 - 5/59

## DERWENT TERMS AND CONDITIONS

*Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.*

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

["WWW.DERWENT.CO.UK"](http://WWW.DERWENT.CO.UK) (English)

["WWW.DERWENT.CO.JP"](http://WWW.DERWENT.CO.JP) (Japanese)

**MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):**

(19)【発行国】 日本国特許庁 ( J P )	(19)[ISSUINGCOUNTRY] Japanese Patent Office (JP)
(12)【公報種別】 特許公報 ( B 2 )	Patent gazette (B2)
(11)【特許番号】 第 2 8 4 1 0 7 7 号	(11)[Patent number] No. 2841077
(24)【登録日】 平成 1 0 年 ( 1 9 9 8 ) 1 0 月 2 3 日	(24)[DATEOFREGISTRATION] October 23rd, Heisei 10 (1998)
(45)【発行日】 平成 1 0 年 ( 1 9 9 8 ) 1 2 月 2 4 日	(45)[Publication Date] December 24th, Heisei 10 (1998)
(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂の着色法	(54)[TITLE] The coloring method of a thermoplastic resin
(51)【国際特許分類第 6 版】 C08K 5/23 C08L101/00 // C09B 45/00	(51)[IPC] C08K 5/23C08L101/00//C09B45/00
【 F I 】 C08K 5/23 C08L101/00 C09B 45/00	[FI] C08K 5/23C08L101/00C09B45/00
【請求項の数】 2	[NUMBEROFCLAIMS] Two
【全頁数】 1 2	[NUMBEROFPAGES] 12
(21)【出願番号】 特願平 1 - 1 2 7 0 5 8	(21)[APPLICATIONNUMBER] Japanese Patent Application No. 1-127058
(22)【出願日】 平成 1 年 ( 1 9 8 9 ) 5 月 1 9	(22)[DATEOFFILING] May 19th, Heisei 1 (1989)

日

**(65)【公開番号】**

特開平2-305832

**(65)[Laid-open (Kokai) number]**

Unexamined Japanese Patent 2- 305832

**(43)【公開日】**平成2年(1990)12月1  
9日**(43)[DATEOFFIRSTPUBLICATION]**

December 19th, Heisei 2 (1990)

**【審査請求日】**平成8年(1996)5月20  
日**[EXAMINATIONREQUESTDATE]**

May 20th, Heisei 8 (1996)

**(73)【特許権者】****(73)[Patentee]****【識別番号】**

999999999

**[IDCODE]**

999999999

**【氏名又は名称】**

オリエント化学工業株式会社

Orient chemical-industry K.K.

**【住所又は居所】**大阪府大阪市旭区新森1丁目7  
番14号**[ADDRESS]****(72)【発明者】****(72)[INVENTOR]****【氏名】** 林 和彦

Kazuhiko Mori

**【住所又は居所】**大阪府寝屋川市讃良東町8番1  
号 オリエント化学工業株式会  
社生産技術センター内**[ADDRESS]****(72)【発明者】****(72)[INVENTOR]****【氏名】** 大木 泰宏

Yasuhiro Oki

**【住所又は居所】**大阪府寝屋川市讃良東町8番1  
号 オリエント化学工業株式会**[ADDRESS]**



社生産技術センター内

**(72)【発明者】****(72)[INVENTOR]****【氏名】** 内藤 保

Tamotsu Naito

**【住所又は居所】****[ADDRESS]**大阪府寝屋川市讃良東町8番1  
号 オリエント化学工業株式会  
社生産技術センター内**(74)【代理人】****(74)[PATENTAGENT]****【弁理士】****[PATENTATTORNEY]****【氏名又は名称】** 高良 尚志

Naoshi Takara

**【審査官】** 杉原 進**[EXAMINER]** Susumu Sugihara**(56)【参考文献】****(56)[References]****【文献】**特開 昭55-25493 (J  
P, A)**[Literature]**Unexamined Japanese Patent 55-25493 (JP,  
A))**【文献】**特開 昭54-40826 (J  
P, A)**[Literature]**Unexamined Japanese Patent 54-40826 (JP,  
A))**(58)【調査した分野】**

(Int. Cl. 6, DB名)

C09B 45/00 - 46/00

C08K 5/00 - 5/59

**(58)[The investigated field]**

(Int.Cl.6,DB name)

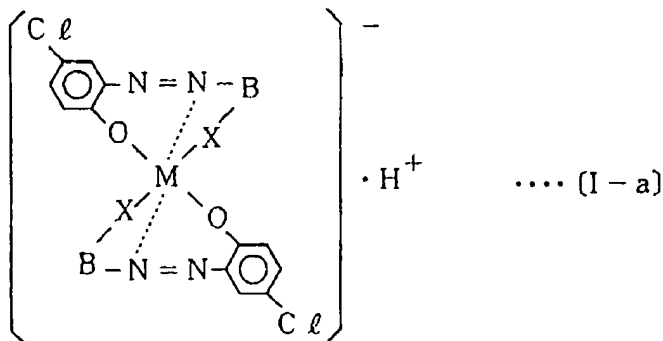
C09B 45/00-46/00

C08K 5/00-5/59

**(57)【特許請求の範囲】****(57)[CLAIMS]****【請求項1】**

一般式

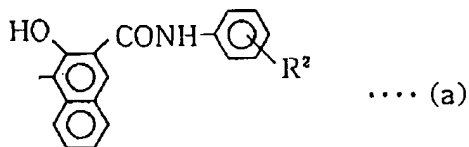
**[CLAIM 1]**1:2 type metal\_azo\_complex\_salt\_dye  
expressed with general formula



[式中、  
Bは下記式 (a)、(b)、(c)、  
(d)、(e)、(f)、(g)、  
(h) 及び (i) で表わされる  
カップリング成分残基の群から  
選ばれたカップリング成分残基  
を示し、Xは、アゾ基に隣接し、  
-O-、-S-、-CO<sub>2</sub>-又は  
-NH-を示し、Mは2価または  
3価の金属を示す。]で表わされ  
る 1:2 型金属アゾ錯塩染料を熱  
可塑性樹脂に配合することを特  
徴とする熱可塑性樹脂の着色  
法。

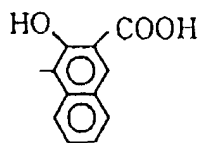
[in the formula, B shows the coupling-component residue selected out of the group of the coupling-component residue expressed with following-formula (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), and (h) and (i). X adjoins an azo, and is -O-, -S-, -CO<sub>2</sub>-, or -NH-. M shows the metal of a bivalence or a trivalence.] is blended with a thermoplastic resin.

The coloring method of the thermoplastic resin characterized by the above-mentioned.

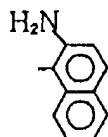


[式中、R<sup>2</sup>は、水素又はハロゲ  
ンを示す。]

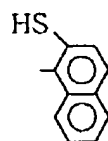
[in the formula, R<sup>2</sup> shows hydrogen or halogen.  
]



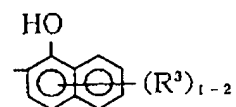
.... (b)



.... (c)



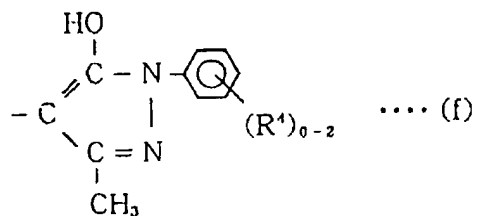
.... (d)



.... (e)

[式中、 $(R^3)_{1-2}$ は1～2個の置換基  $R^3$  を意味し、各  $R^3$  は、互いに独立的に、ハロゲン、メチル、メトキシ、水素又はヒドロキシを示す。]

[In the formula,  $(R^3)_{1-2}$  mean 1-2 substituents  $R^3$ . Each  $R^3$  shows mutually halogen, methyl, a methoxy, hydrogen, or a hydroxy independently. ]

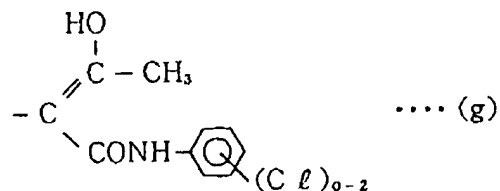


.... (f)

[式中、 $(R^4)_{0-2}$ は0～2個の置

[In the formula,  $(R^4)_{0-2}$  mean 0-2 substituents

換基  $R^4$  を意味し、各  $R^4$  は、互 R4. Each  $R^4$  shows halogen, a sulfamoyl, or a  
いに独立的に、ハロゲン、スル C1-14-alkyl independently mutually. ]  
ファモイル又は  $C_{1-14}$ -アルキル  
を示す。]



[式中、 $(Cl)_{0-2}$  は 0 ～ 2 個の置 [In the formula,  $(Cl)_{0-2}$  mean 0-2 substituents  
換基 Cl を意味する。] Cl.]

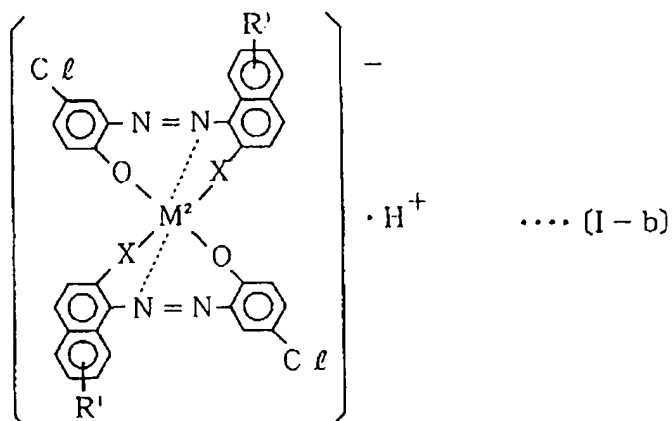


[式中、 $R^5$  は、フェニル、ハロ [In the formula,  $R^5$  shows a phenyl, halogen, or  
ゲン又は  $C_{1-18}$ -アルキルを示 a C1-18-alkyl. ]  
す。]



【請求項 2】  
一般式

[CLAIM 2]  
1:2 type metal\_azo\_complex\_salt\_dye  
expressed with general formula



[式中、  
Xは、アゾ基に隣接し、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}_2-$ 又は $-\text{NH}-$ を示し、 $\text{M}^2$ はCo、Fe、Cu、Ni、Zn又はAlを示し、 $\text{R}'$ は、水素、アセチルアミノ、メトキシカルボニルアミノ又はメトキシスルホニルアミノを示す。]で表わされる1:2型金属アゾ錯塩染料を熱可塑性樹脂に配合することを特徴とする熱可塑性樹脂の着色法。

[in the formula, X adjoins an azo, and is  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{CO}_2-$ , or  $-\text{NH}-$ .  $\text{M}^2$  shows Co, Fe, Cu, Ni, Zn, or Al.  $\text{R}'$  shows hydrogen, an acetyl amino, a methoxy carbonylamino, or a methoxy sulfonyl amino. ] is blended with a thermoplastic resin.

The coloring method of the thermoplastic resin characterized by the above-mentioned.

#### 【発明の詳細な説明】

#### [DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION]

#### 【産業上の利用分野】

本発明は、汎用プラスチック、エンジニアリングプラスチック、電機・電子部品用樹脂、フィルム、モノフィラメント等の熱可塑性樹脂を、1:2型金属アゾ錯塩染料を用いて着色する方法に関する。

#### [INDUSTRIAL APPLICATION]

This invention relates to a method which dyes thermoplastic resins, such as a general-purpose plastic, an engineering plastics, the resin for electrical-machinery \* electronic components, a film, and a monofilament using 1:2 type metal\_azo\_complex\_salt\_dye.

#### 【従来技術】

#### [PRIOR ART]

従来、熱可塑性樹脂の着色には、その用途、目的に応じて種々の顔料や染料が用いられている。

顔料は、無機顔料と有機顔料に大別され、通常、無機顔料は、隠蔽力、耐光性、耐熱性、耐候性などが要求される部材に用いられる。

有機顔料は、無機顔料に比べ、色彩が豊富であり、鮮明であり、着色力がまさっている等の理由により、よく用いられている。

しかし、有機顔料も、一般に、染料と比較すれば樹脂に対する溶解性が悪く、使用するためには分散加工が必要である。その上、着色力に劣るため使用量を多くしなければならず、そのため、着色の対象となった樹脂に、その機械的強度の低下等の悪影響を与える一要因となっていた。

一方、アゾ系、アントラキノ系、フタロシアニン系、アジン系、トリアリルメタン系等の油性染料や分散染料は、染料そのものが熱可塑性樹脂中に溶解して、分子状又はそれに近い状態になるため透明性に優れるとともに共に、有機顔料に比べて僅かな添加量で濃度の高い着色成形品が得られる利点がある。

#### 【発明が解決しようとする課題】

しかし、従来使用されてきた油性染料は、耐熱性や耐光性が十分であるとは言い難い。

近時盛んに用いられている構造用、或は機械部材用として適合する高性能プラスチック、すなわち汎用エンジニアリングプ

Conventionally, for the coloring of a thermoplastic resin, various pigments and dyes are used depending on the application and the purpose.

A pigment is divided roughly into an inorganic pigment and an organic pigment.

An inorganic pigment is usually used for the member as which masking strength, a light resistance, heat resistance, a weather resistance, etc. are required.

The organic pigment is abundant in colours compared with the inorganic pigment.

It is clear.

The coloring power is superior. For the reason of the above, it is used well.

However, the solubility of organic pigment with respect to a resin is bad generally if it compares with a dye. The dispersion process is necessary in order to use.

Moreover since it deteriorates to a coloring power, the amount used must be made large. Therefore, it had become one factor which has bad influences, such as a reduction of the mechanical strength, on the resin used as the colored object.

On the one side, the dye itself dissolves oil-soluble dye and disperse dyes, such as an azo type, an anthraquinone type, a phthalocyanine type, an azine type, and a triaryl methane type, into a thermoplastic resin.

Since it becomes molecular or the state close to it, it is excellent in brightness. The high coloring molded product of concentration is obtained with few additional amounts compared with an organic pigment. There is an advantage of the above.

#### [PROBLEM ADDRESSED]

However, it is hard to say the oil-soluble dye used conventionally that heat resistance and a light resistance are sufficient.

Many of the thermoplastic resins called highly efficient plastic which adapts as the object for structure used briskly recently or an object for machine members, i.e., general-purpose engineering plastics, also have high compaction temperature. For example, many exceeds 250

ラスチックと呼ばれる熱可塑性樹脂は、成形温度が高温であるもの、例えば 250℃を越えるようなものも多い。

そのため、従来は、熱可塑性樹脂の着色に油溶性染料を使用しても、成形温度が高温である場合は成形時に昇華や退色が生じるの殆ど実用に供し得ず、また、低温で成形された製品であっても、光により変退色を受け易かった。

本発明は、従来の熱可塑性樹脂の着色方法に存した如上の問題点に鑑み完成されたものであり、その第 1 の目的は、汎用プラスチックや汎用エンジニアリングプラスチックなどにおける比較的高い成形温度にも十分耐え得る、耐熱性に優れた熱可塑性樹脂の着色法を提供することにある。

また本発明の第 2 の目的は、着色力が大きく、透明性及び色彩鮮明性に優れた熱可塑性樹脂の着色法を提供することにある。

更に本発明の第 3 の目的は、プラスチックの機械的強度の低下、成形収縮率の変化、発泡阻害等の障害が生じ難い熱可塑性樹脂の着色法を提供することにある。

#### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく研究を積み重ねた結果、4-クロロ-2-アミノフェノールをジアゾ成分とする特定のモノアゾ系色素の金属錯塩染料を使用して熱可塑性樹脂を染色した場合に、比較的高温の着

degrees-Celsius.

For the reason, even when it uses oil-soluble dye conventionally for coloring a thermoplastic resin, When compaction temperature is high temperature, a sublimation and a fading are generated in a molding time. It cannot almost use for practically. Moreover, even when it was the product formed at low temperature, it was easy to receive the discoloring and fading by the light.

This invention was perfected in view of the problem above of the coloring method of the conventional thermoplastic resin.

It is in the first purpose providing the coloring method of the thermoplastic resin which was excellent in heat resistance which can also withstand sufficiently the comparatively high compaction temperature in a general-purpose plastic, a general-purpose engineering plastics, etc.

Moreover the 2nd purpose of this invention is that the coloring method of the thermoplastic resin which has the great coloring power and is excellent in transparency and colour clearness property is provided.

Furthermore the third purpose of this invention is that the coloring method of the thermoplastic resin which does not cause damage of a reduction of the mechanical strength of a plastic, a change of a molding shrinkage, and the a foam obstruction is provided.

#### [SOLUTION OF THE INVENTION]

The present inventors accumulated research that the above purpose should be accomplished.

As a result, using the metal complex dye of the specific mono azo type dye which uses 4-chloro- 2-aminophenol as a diazo component, the thermoplastic resin was dyed. In that case, on the coloring \* moulding conditions of

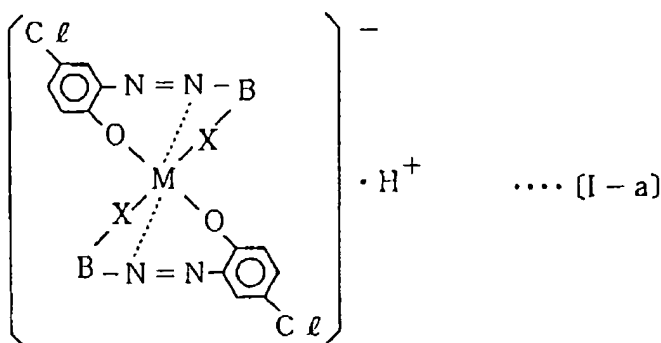
色・成形条件においても、また光によっても変退色し難く、而も成形後においても色調が鮮明であり、且つ着色度が高いことを見出し、茲に本発明を完成したものである。

すなわち、本発明は、一般式

relatively high temperature, or a light, it is hard to discolor and fade. The color tone is also clear after moulding.

And the degree of coloring is high. The above was discovered and this invention was perfected.

That is, this invention, 1:2 type metal\_azo\_complex\_salt\_dye expressed with general formula



[式中、  
Bは下記式 (a)、(b)、(c)、  
(d)、(e)、(f)、(g)、  
(h) 及び (i) で表わされる  
カップリング成分残基の群から  
選ばれたカップリング成分残基  
を示し、Xは、アゾ基に隣接し、  
-O-、-S-、-CO<sub>2</sub>-又は  
-NH-を示し、Mは2価または  
3価の金属を示す。]で表わされ  
る 1:2 型金属アゾ錯塩染料を熱  
可塑性樹脂に配合することを特  
徴とする熱可塑性樹脂の着色法  
である。

本発明方法による着色が耐熱  
性、耐光性に優れる理由は明ら  
かではないが、使用する金属錯  
塩染料のジアゾ成分中の核置換  
クロル原子に因るものと推定さ  
れる。

[in the formula B shows the coupling-component residue selected out of the group of the coupling-component residue expressed with following-formula (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), and (h) and (i). X adjoins an azo, and is -O-, -S-, -CO<sub>2</sub>-, or -NH-. M shows the metal of a bivalence or a trivalence. ] is blended with a thermoplastic resin.

It is the coloring method of the thermoplastic resin characterized by the above-mentioned.

The reason for which the coloring by the method of this invention is excellent in heat resistance and a light resistance is not evident.

However, what is based on the nuclear-substitution chloro atom in the diazo component of the metal complex dye to use is estimated.

In this invention, since a pairing ion is a hydrogen ion in a general formula [I-a], it is excellent in translatability-proof and heat resistance using the amine-salt type metal complex dye whose pairing ion is the ammonium, the quaternary ammonium or the cationic surfactant of primary - tertiary amine.



本発明においては、一般式〔I-a〕において対イオンが水素イオンであるため、対イオンが第1級～第3級アミンのアンモニウム又は第4級アンモニウム或はカチオン界面活性剤などであるアミン塩型金属錯塩染料を用いるよりも、耐移行性及び耐熱性に優れる。

本発明方法において、上記の如く、モノアゾ系色素の1:2型金属アゾ錯塩染料を熱可塑性樹脂の着色剤として用いるものである。

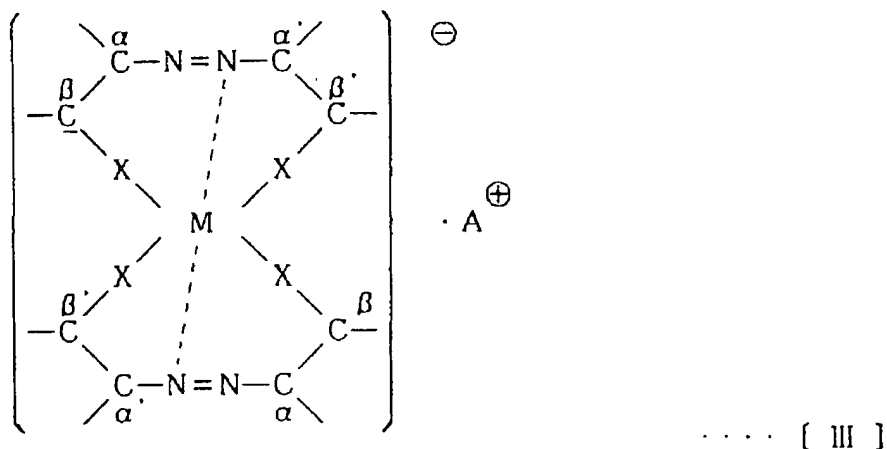
一般に、下記一般式〔II〕で表わされるモノアゾ系色素

In a method of this invention, 1:2 type metal\_azo\_complex\_salt\_dye of the mono azo type dye is used as a coloring agent of a thermoplastic resin as mentioned above. Generally, when mono azo type dye expressed with the following general formula [II] forms.



が下記一般式〔III〕で表わされる金属錯塩染料

The metal complex dye expressed with the following general formula [III]



[式中、Xは-O-、-S-、-CO<sub>2</sub>-または-NH-を示し、Mは2価または3価の金属を示す。]

を形成する場合、通常、アゾ基のβ、β'位の炭素にヒドロキシ基、メルカプト基、カルボキシ基、アミノ基等で代表される活性水素含有基が必要である。

本発明方法に用いる金属錯塩染料を形成するモノアゾ系色素は、一般式〔II〕に基づけば、β位にヒドロキシ基、核にクロルを有する4-クロロ-2-アミノフェノールをジアゾ成分とし、β'位にヒドロキシ基、メルカプト基、カルボキシ基、アミノ基から選ばれる活性水素含有基を有する化合物をカップリング成分とするものである。

カップリング成分の化合物の好適な例としては、パラフェニルフェノールで代表されるパラ置換フェノール類、βナフトールで代表される核置換βナフトール類、1-フェニル-3-メチル-5-ピラズロンで代表されるピラズロン系化合物、β-チオナフトールで代表される核置換β-チオナフトール類、アセト酢酸アニリドで代表されるアセト酢酸アニリド誘導体等を挙げることができる。

このようなカップリング成分の残基、すなわち一般式〔I-a〕におけるカップリング成分残基Bは下記式(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)、(h)及び(i)で表わ

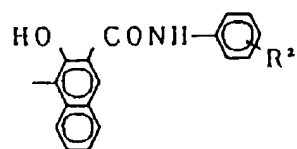
[In the formula, X shows -O-, -S-, -CO<sub>2</sub>-, or -NH-. M shows the metal of a bivalence or a trivalence.], the active\_hydrogen-containing group usually represented with a hydroxyl group, a mercapto group, a carboxyl group, an amino group, etc. by the carbon of (beta), (beta)' position of an azo is necessary.

Mono azo dye which forms the metal complex dye used for a method of this invention, if based on a general formula [II], uses 4- chloro- 2- aminophenol which has a hydroxyl group at the position (beta) and a chloro in a nucleus as a diazo component, and the compound which has the active\_hydrogen containing group selected out of a hydroxyl group, a mercapto group, a carboxy group, and an amino group at (beta)' position as a coupling component.

As the suitable example of the compound of a coupling component, para substituted phenols represented with a para phenylphenol, the nuclear-substituted (beta) naphthols represented with a (beta) naphthol, the pyrazolone compound represented with a 1- phenyl- 3-methyl- 5-pyrazolone, the nuclear-substituted (beta)- thio naphthols represented with (beta)- thio naphthol, and the acetoacetic-acid anilide derivative represented with an acetoacetic-acid anilide can be mentioned.

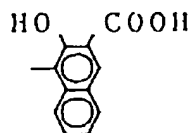
The residue of such a coupling component, i.e., coupling-component residue B in general formula [I-a] was selected out of the group of the coupling-component residue expressed with following-formula (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), and (h) and (I).

されるカップリング成分残基の  
 群から選ばれたものである。

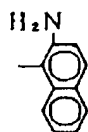


..... (a)

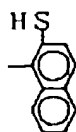
[式中、R²は、水素又はハロゲンを示す。] [In the formula, R2 shows hydrogen or halogen.]



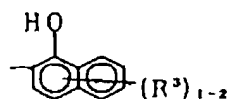
..... (b)



..... (c)



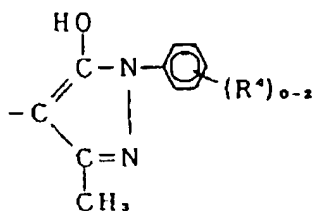
..... (d)



..... (e)

[式中、(R³)₁,₂は1～2個の置換基 R³を意味し、各 R³は、互 R3. Each R3 shows mutually halogen, methyl, a

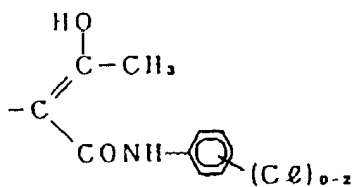
いに独立的に、ハロゲン、メチ methoxy, hydrogen, or a hydroxy  
 ル、メトキシ、水素又はヒドロ independently.]  
 キシを示す。]



..... (f)

[式中、(R<sup>4</sup>)<sub>0-2</sub>は0～2個の置換基 R<sup>4</sup>を意味し、各 R<sup>4</sup>は、互いに独立的に、ハロゲン、スルファモイル又は C<sub>1-14</sub>-アルキルを示す。]

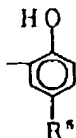
[In the formula, (R<sup>4</sup>) 0-2 mean 0-2 substituent R<sup>4</sup>. Each R<sup>4</sup> shows halogen, a sulfamoyl, or a C<sub>1-14</sub>-alkyl independently mutually.]



..... (g)

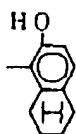
[式中、(Cl)<sub>0-2</sub>は0～2個の置換基 Clを意味する。]

[In the formula, (Cl)0-2 mean 0-2 substituent Cl.]



..... (h)

[式中、R<sup>5</sup>は、フェニル、ハロゲン又は C<sub>1-18</sub>-アルキルを示す。] [In the formula, R<sup>5</sup> shows a phenyl, halogen, or a C<sub>1-18</sub>-alkyl.]



..... (i)

一般式〔I-a〕で表わされる金属錯塩染料の金属Mは、錯体を形成し得る金属を指す。具対例として、2価または3価の金属から選ばれるクロム、コバルト、鉄、銅、ニッケル、亜鉛、アルミニウム等が挙げられる。好ましくは、クロム、コバルト、ニッケルである。

また、本発明の熱可塑性樹脂の着色法は、  
一般式

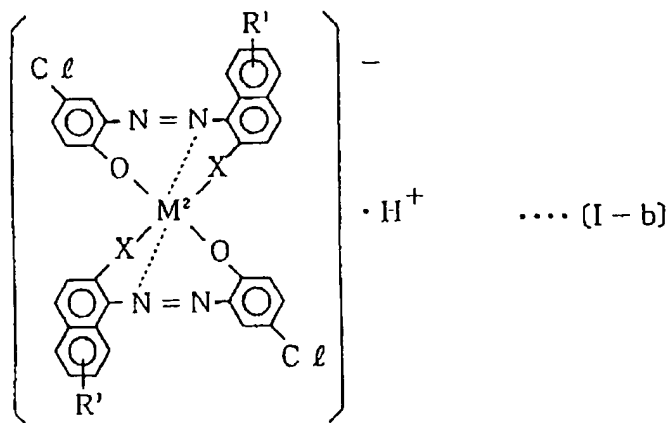
Metal M of the metal complex dye expressed with a general formula [I-a] points out the metal which can form a complex.

As an example, chromium selected out of the metal of a bivalence or a trivalence, cobalt, iron, copper, nickel, zinc, an aluminium, etc. are mentioned.

Preferably, they are chromium, cobalt, and nickel.

Moreover, the coloring method of the thermoplastic resin of this invention may be as follows.

1:2 type metal\_azo\_complex\_salt\_dye expressed with general formula



[式中、  
Xは、アゾ基に隣接し、-O-、

[in the formula, X adjoins an azo, and is -O-, -S-, -CO<sub>2</sub>-, or -NH-. M<sub>2</sub> shows Co, Fe, Cu, Ni, Zn, or

—S—、—CO<sub>2</sub>—又は—NH—を示し、M<sup>2</sup>はCo、Fe、Cu、Ni、Zn又はAlを示し、R<sup>1</sup>は、水素、アセチルアミノ、メトキシカルボニルアミノ又はメトキシスルホニルアミノを示す。]で表わされる1:2型金属アゾ錯塩染料を熱可塑性樹脂に配合するものとすることもできる。

本発明に係る金属錯塩染料の合成は、一般に良く知られているジアゾ化・カップリング反応によって得られるモノアゾ色素を、所望の金属錯塩化剤の存在下、水および／または有機溶媒、好ましくは、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコール等の水溶性有機溶剤中に分散又は溶解し、pH調整剤を加えて、反応して得られる。

一般式〔I-a〕及び一般式〔I-b〕における対イオンは水素であるから鉍酸を含む水で希釈して沈殿せしめ、ろ取することにより得られる。

金属錯塩化剤としては、塩化クロム、蟻酸クロム、酢酸クロム、硫酸コバルト、酢酸コバルト、塩化コバルト、酒石酸コバルト、塩化ニッケル、硫酸銅等の他、種々の金属キレート化剤が挙げられる。

次に、具体的な参考例を挙げて一般式〔I-a〕及び一般式〔I-b〕で表される金属錯塩染料の合成法を説明する。勿論、これらは何ら本発明を制限するものではない。

参考例1（シアゾ化・カップリング反応によるモノアゾ色素の合成）

Al. R1 shows hydrogen, an acetyl amino, a methoxy carbonylamino, or a methoxy sulfonyl amino. ] is blended with a thermoplastic resin.

Synthesis of the metal complex dye based on this invention is as follows. The mono azo dye obtained by the diazotization \* coupling reaction which is known well generally, disperses or dissolves in water and/or an organic solvent, preferably, into water-soluble organic solvents, such as methanol, an ethanol, an ethylene-glycol momoethyl ether, and an ethylene glycol in the presence of the metallic-complexing agent of a requirement.

PH regulator is added and it is reacted and obtained.

The pairing ion in a general formula [I-a] and general formula [I-b] is hydrogen. It dilutes with water containing a mineral acid. It is made to precipitate and it is obtained by filtrating.

As a metallic-complex-ized agent, various metal chelating agents besides chromium chloride, formic-acid chromium, acetic-acid chromium, a cobalt sulfate, a cobaltous acetate, cobalt chloride, tartaric-acid cobalt, nickel chloride, and copper-sulfate etc. are mentioned.

Next, the synthesis method of the metal complex dye which gives concrete Reference Example and is expressed with a general formula [I-a] and a general formula [I-b] is demonstrated.

Of course, these do not limit this invention at all.

Reference Example 1 (synthesis of the mono azo dye by the diazotization \* coupling reaction) It cools, after adjusting hydrochloride aqueous solution of 4- chloro- 2-aminophenol 1 molecular weight.

Aqueous solution containing 1.0-sodium-nitrite 1.2 molecular weight is dropped, keeping it at below 5 degrees-Celsius.

It diazotizes.

Excess sodium nitrite is decomposed in sulfamic-acid aqueous solution.

The diazonium salt-water solution of a 4-chloro- 2-amino fail is obtained.

Subsequently, this diazonium salt-water solution is previously dropped into the (beta)-

4-クロロ-2-アミノフェノール 1 分子量の塩酸塩水溶液を調整した後、冷却し、5℃以下に保持しながら亜硝酸ナトリウム 1.0~1.2 分子量を含む水溶液を滴下し、ジアゾ化する。

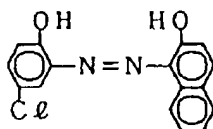
過剰の亜硝酸ナトリウムをスルファミン酸水溶液で分解して、4-クロロ-2-アミノフェールのジアゾニウム塩水溶液を得る。

次いで、このジアゾニウム塩水溶液を、予め、水酸化ナトリウム水溶液に溶解したβ-ナフトール 1 分子量溶液中に滴下する。

5℃で数時間攪拌した後、20℃~60℃でカップリング反応する。

反応後、ろ過及び水洗を行い、乾燥して、254g の赤茶色色素(1)を得た。

色素(1)の構造式は、



..... ①

で表わされるものである。

参考例 2 (色素の金属錯体化による 1:2 型金属錯塩染料の合成)

参考例 1 で得た色素(1) 2 分子量を 20%エチレングリコールモノメチルエーテル水に溶解または分散した後、pH を 6~7 に調整する。

次に、別のフラスコにて、塩

naphthol 1 molecular-weight solution dissolved in sodium-hydroxide aqueous solution.

After stirring at 5 degrees-Celsius several hours, a coupling reaction is carried out at 20 degrees-Celsius-60 degrees-Celsius.

After reacting, filtration and water-washing are done. It dries.

254g red brown dye (1) was obtained.

The structural formula of pigment (1) is expressed with

Reference Example 2 (synthesis of 1:2 type metal complex dye by metal-complex-izing of the dye)

After dissolving or dispersing the amount of dye (1) bimoleculars obtained with Reference Example 1 in ethylene-glycol-monomethyl-ether water 20%, pH is adjusted to 6-7.

Next, it prepares 20% ethylene-glycol-monomethyl-ether aqueous solution which contains chromium chloride (the amount of

化クロム（クロム量 0.85～1.2 原子当量）を含む 20%エチレングリコールモノメチルエーテル水溶液を調製し、前記色素溶液に注下した後、アルカリ性にし、90℃で、6 時間反応する。

色素が全てクロム化されたことを確認した後、塩酸を用いて pH を 6 に調整し、ろ過、水洗、乾燥して、クロム錯塩染料を得た。このクロム錯塩染料の構造式は、

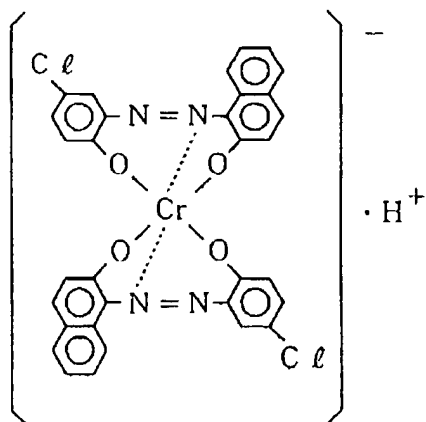
chromium is equivalent 0.85-1.2 atom) in another flask

It is made alkaline after making under notes to the above-mentioned dye solution.

By 90 degrees-Celsius, it reacts for 6 hours. After checking that the chromation of all the dye has been carried out, pH is adjusted to 6 using hydrochloric acid. It filters, washes in water and dries.

The chromium complex-salt dye was obtained.

The structural formula of this chromium complex-salt dye is expressed with



で表されるものである。

次に、本発明に用いる 4-クロロ-2-アミノフェノールをジアゾ成分とする金属錯塩染料の例を列挙する。但し、染料例（1）及び染料例（4）は参考例である。

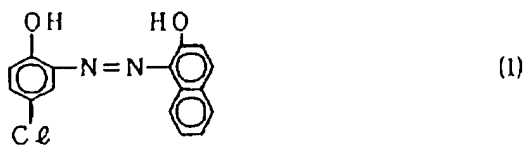
勿論、本発明の方法に用いる染料はこれらに限られるものではない。

Next, the examples of the metal complex dye which makes a diazo component 4-chloro-2-aminophenol used for this invention are enumerated.

However, example (1) of a dye and the example (4) of a dye are Reference Example.

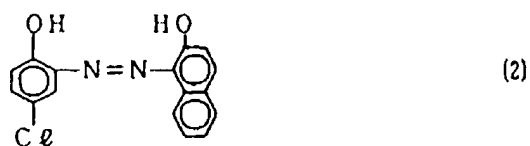
Of course, the dye used for the method of this invention is not restricted to these.





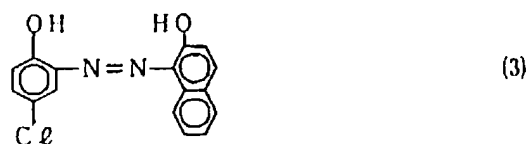
1 : 2 型 クロム 錯 塩

1:2 chromium complex salt



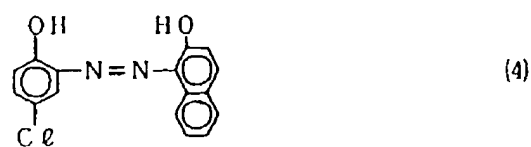
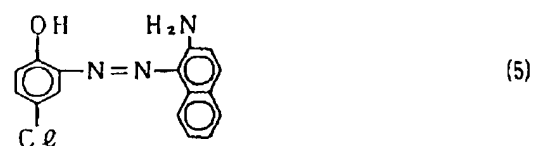
1 : 2 型 コ バ ル ト 錯 塩

1:2 cobalt complex salt



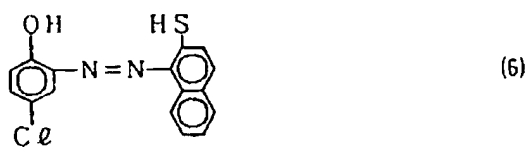
1 : 2 型 ニ ッ ケ ル 錯 塩

1:2 nickel complex salt

1 : 2 型 クロム 錯 塩  
(ドデシルアミン塩)1:2 chromium complex salt  
(dodecyl amine salt)

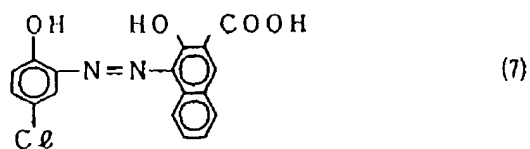
1 : 2 型 クロム 錯 塩

1:2 chromium complex salt



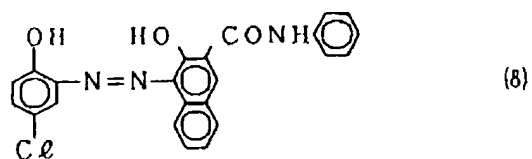
1 : 2 型 コ バ ル ト 錯 塩

1:2 cobalt complex salt



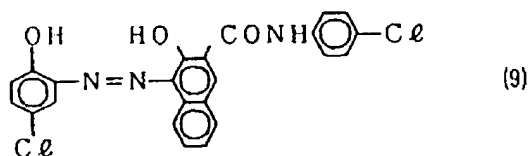
1 : 2 型 ク ロ ム 錯 塩

1:2 chromium complex salt



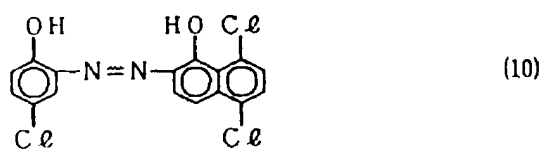
1 : 2 型 ク ロ ム 錯 塩

1:2 chromium complex salt



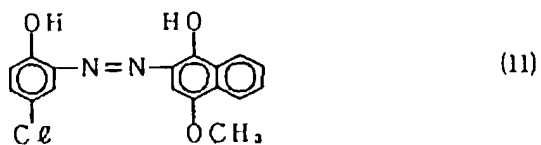
1 : 2 型 ク ロ ム 錯 塩

1:2 chromium complex salt



1 : 2 型 ク ロ ム 錯 塩

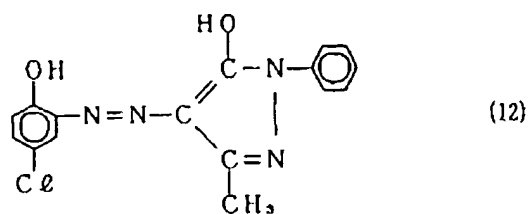
1:2 chromium complex salt



(11)

1 : 2 型クロム錯塩

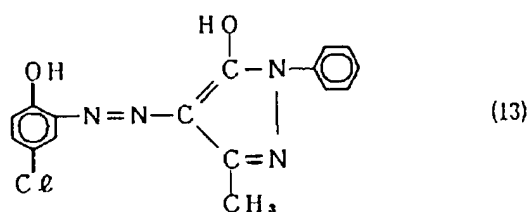
1:2 chromium complex salt



(12)

1 : 2 型クロム錯塩

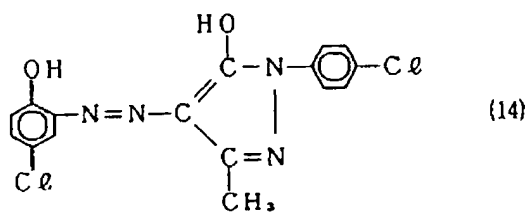
1:2 chromium complex salt



(13)

1 : 2 型コバルト錯塩

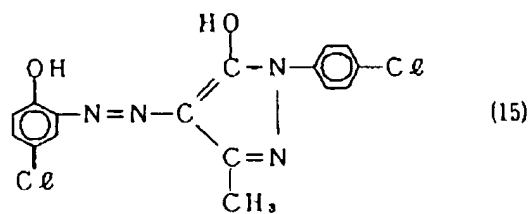
1:2 cobalt complex salt



(14)

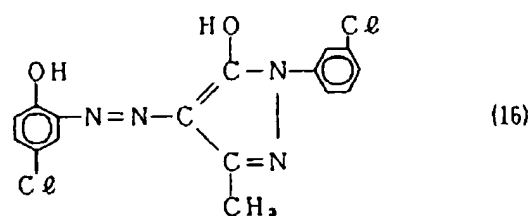
1 : 2 型クロム錯塩

1:2 chromium complex salt



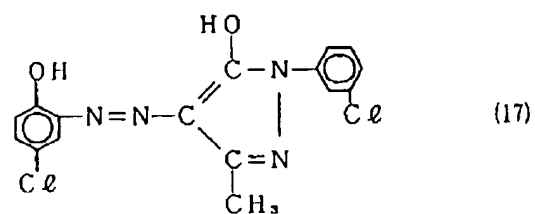
1 : 2 型コバルト錯塩

1:2 cobalt complex salt



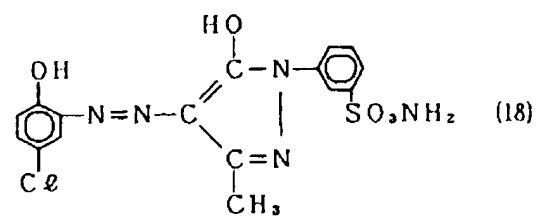
1 : 2 型クロム錯塩

1:2 chromium complex salt



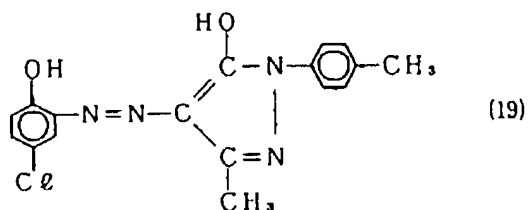
1 : 2 型コバルト錯塩

1:2 cobalt complex salt



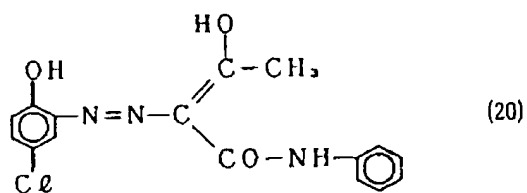
1 : 2 型クロム錯塩

1:2 chromium complex salt



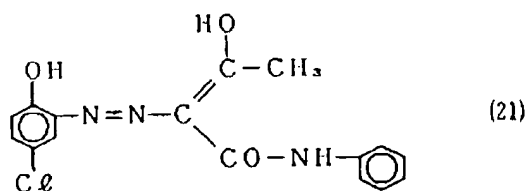
1 : 2 型クロム錯塩

1:2 chromium complex salt



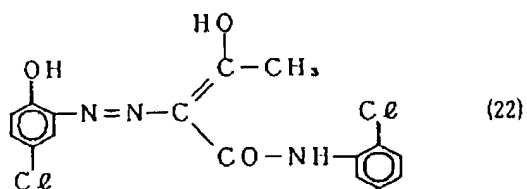
1 : 2 型クロム錯塩

1:2 chromium complex salt



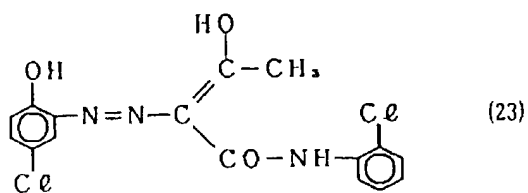
1 : 2 型ニッケル錯塩

1:2 nickel complex salt



1 : 2 型クロム錯塩

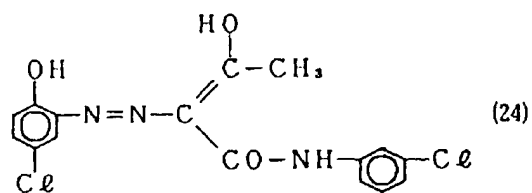
1:2 chromium complex salt



1 : 2 型コバルト錯塩

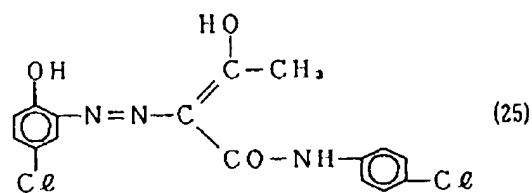


1:2 cobalt complex salt



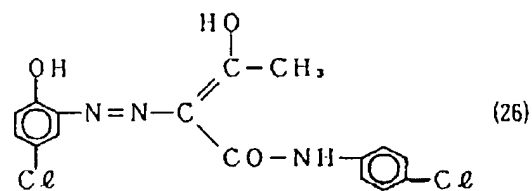
1 : 2 型 クロム錯塩

1:2 chromium complex salt



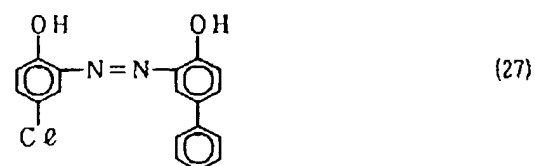
1 : 2 型 コ バ ル ト 錯 塩

1:2 cobalt complex salt



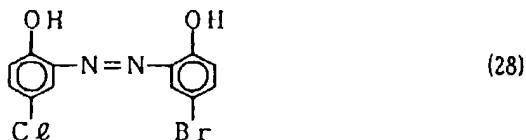
1 : 2 型 ヲ口ム錯塩

1:2 chromium complex salt



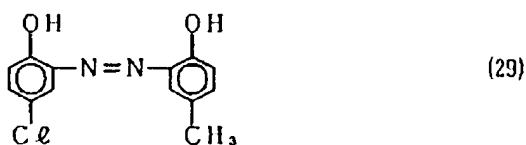
1 : 2 型 ヲ ロ ム 錯 塩

1:2 chromium complex salt



1 : 2 型 クロム 錯 塩

1:2 chromium complex salt



1 : 2 型 クロム 錯 塩

1:2 chromium complex salt



1 : 2 型 クロム 錯 塩

1:2 chromium complex salt

上記染料例に代表される、一般式〔I-a〕及び一般式〔I-b〕で表される 1:2 型金属錯塩染料は、本発明の方法に使用する熱可塑性樹脂、例えば、ポリスチレン、ポリアクリル等の汎用プラスチック及びポリアミド、ポリエステル、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリブチレンテフタレート、変性ポリフェニレンエーテル等の汎用エンジニアリングプラスチック或は、ポリサルフォン、ポリアリレート、ポリアミドイミド、ポリイミド等の所謂スーパーエンジニアリングプラスチックとの熔融・混練りより、樹脂を黄色～オレンジ色～赤色～紫色～

As for 1:2 type metal complex dye expressed with the general formula [I-a] and the general formula [I-b] which are represented by the example of an above dye, the resin is dyed to yellow-orange-red-purple-black by melting \* mixing with the thermoplastic resin used to the method of this invention, for example, a general-purpose plastic and polyamide, such as a polystyrene and a polyacryl, general-purpose engineering plastics, such as polyester, a polyacetal, a polycarbonate, a polybutylene terephthalate, and the modified polyphenylene ether or, the so-called super engineering plastics, such as the poly sulfone, a polyarylate, a polyamidoimide, and a polyimide.

In addition, the color-phase \* colour said here is the dissolution colour with respect to a resin.

It depends on metal M.

The case where chromium is used as metal is a deep color most.

黒色に着色することが出来る。

尚、ここにいう色相・色彩は樹脂に対する溶解色であり、金属Mにより異なる。金属としてクロムを用いた場合が最も深色であり、コバルト、ニッケル等の場合はクロムに比し浅色となる。

染料の使用量は、一般に熱可塑性樹脂 100 重量部に対して、0.01~1.0 重量部、好ましくは、0.05~0.5 重量部である。

また、成形品の用途、目的に応じて、無機顔料、有機顔料等の着色剤と配合・調色として使用できる。

#### 【発明の効果】

本発明着色法によれば、従来行なわれてきた 1:2 型金属錯塩染料を用いる着色に比し耐熱性及び耐光性に優れ、而も色相鮮明な熱可塑性樹脂の着色物を得ることが可能である。

また、本発明着色法に用いる 1:2 型金属錯塩染料は、従来使用されてきたところの顔料とは異なり、樹脂に対する溶解性に長じるため、着色物の透明性に優れる上に、着色力が大きいので、たとえば顔料の 1/2~1/10 程度の少量の使用で、顔料と同等の濃度で着色できる。従って、本発明着色法によれば、従来プラスチック着色の際しばしば起きていた成形品の物性低下を容易に回避し得る。そのため、濃度マスターバッチも容易となり、更に、ポリアミドのごとく着色物を延伸して糸状、フィルム状にする場合の、抗張力、伸び等の物性への悪影響も回避容

In the case of cobalt, nickel, etc., it becomes a light color comparing with chromium.

The amount of the dye used is 0.01-1.0 weight-parts, preferably 0.05-0.5 weight-parts with respect to 100 weight-parts of thermoplastic resins generally.

Moreover, it can use as a coloring agent and blending \* color mixings, such as an inorganic pigment and an organic pigment, depending on the application of a molded product, and the purpose.

#### 【Effect of the invention】

According to this invention coloring method, compared with the coloring using 1:2 type metal complex dye performed conventionally the coloring object of a thermoplastic resin with excellent heat resistance and light resistance and clear color phase can be obtained.

Moreover, 1:2 type metal complex dye used for this invention coloring method differs from the pigment used conventionally.

Since it is superior in the solubility to a resin, it is excellent in the transparency of a coloring object. Since a coloring power is great, it can color to concentration equivalent to a pigment by using it in a small amount of 1/2-1/10 of a pigment.

Therefore, according to this invention coloring method, a physical-property reduction of the molded product which had often occurred conventionally at the time of a plastic coloring can be avoided easily.

Therefore, a concentration masterbatch also becomes easy.

Furthermore, when a coloring object is drawn like polyamide and it makes the shape of the shape of a thread, and a film, it is easy to avoid the bad influence to physical properties, such as a tensile strength and elongation.



易である。また、着色物の耐移行性にも優れる。

このように、本発明着色法によれば、着色された熱可塑性樹脂についての、射出成形、押出成形等の各種成形方法による成形加工及び自動車部品、OA 機器、人工毛髪、ブラシ等への使用等を幅広い条件下で行ない得、その産業上の利用性は多大である。

#### 【実施例】

以下、実施例により、さらに詳細に本発明を説明するが、いうまでもなく、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例により何ら制約を受けるものではない。

##### 実施例 1

ポリアミド樹脂（商品名：レオナ 1300S,旭化成社製）1000部と染料例（12）0.5重量部（以下、重量部を部と略す。）をステンレス製タンブラーに入れ、1時間よく攪拌した。

この混合物を、ベント式押出機（商品名：E30SV,エンブラ産業社製）を使い、260℃で熔融混合し、常法にて着色ペレットを作成した。

次にこのペレットを、80℃で3時間乾燥処理した後、射出成形機（商品名：K25-C,川口鉄工社製）にて通常の方法（240℃）でテスト板を作ったところ、黒色の成形板が得られた。

##### 実施例 2

ポリアミド樹脂（商品名：アミラン CM-3001,東レ社製）1000部と染料例（2）1部から、実施例 1 と同様に処理して紫色

Moreover, it is excellent also in the translatability-proof of a coloring object.

Thus, according to this invention coloring method, the forming process by various molding methods, such as injection\_molding and extrusion molding, about the colored thermoplastic resin and the usage to a motor-vehicle component, an OA apparatus, an artificial head hair, a brush are carries out on wide conditions.

The utility on the industry is great.

#### [Example]

Hereafter, an Example demonstrates this invention in greater detail.

However, this invention is not restricted at all according to the following Example, unless the essential point is exceeded.

##### Example 1

1000 parts of polyamide resin (brand-name:Leona 1300S, product made from an Asahi Chemical Co. Ltd.), and 0.5 weight-parts of example (12)s of a dye(weight part is hereafter abbreviated to a part) are put into a stainless steel tumbler.

It stirred with the sufficient 1 hour.

This mixture is melt-mixed at 260 degrees-Celsius using vent type extruder (brand-name:E30SV, made in engineering-plastic industrial company). The coloring pellet was created by the conventional method.

Next after carrying out the drying process of this pellet for 3 hours by 80 degrees-Celsius, the test coupon was made by the usual method (240 degrees-Celsius) with the injection molding machine (brand-name:K25-C, made in a Kawaguchi Steel factory company). The black moulding board was obtained.

##### Example 2

The purple moulding board was obtained from 1000 parts of polyamide resins (brand-name:Amilan CM-3001, made in the Toray company) and 1 part of a dye example (2) by processing like Example 1.

##### Example 3

The red purple moulding board was obtained

の成形板を得た。

#### 実施例 3

ポリアミド樹脂（商品名：アミラン CM-1017, 東レ社製）1000 部と染料例（3）1 部から、実施例 1 と同様に処理して赤紫色の成形板を得た。

#### 実施例 4

ポリアミド樹脂（商品名：アミラン CM-1017, 東レ社製）1000 部と染料例（27）1 部から、実施例 1 と同様に処理して茶色の成形板を得た。

#### 実施例 5

ポリアミド樹脂（商品名：アミラン CM-3001, 東レ社製）1000 部と染料例（10）1 部から、実施例 1 と同様に処理して黒色の成形板を得た。

#### 実施例 6

ポリアミド樹脂（商品名：アミラン CM-1017, 東レ社製）1000 部と染料例（9）1 部から、実施例 1 と同様に処理して赤黒色の成形板を得た。

#### 実施例 7

ポリブチレンテフタレート（商品名：PBT-1401, 東レ社製）500 部と染料例（16）1 部から、実施例 1 と同様に処理して赤色の成形板を得た。

#### 実施例 8

ポリアミド樹脂（商品名：アミラン CM-1017, 東レ社製）1000 部と染料例（20）1 部から、実施例 1 と同様に処理して橙色の成形板を得た。

#### 実施例 9

ポリスチレン樹脂（商品名：ダイヤレックス-R 42108 1, 三菱モンサント社製）500 部と染料例（24）2 部から、実施

from 1000 parts of polyamide resins (brand-name:Amilan CM-1017, made in the Toray company) and 1 part of a dye example (3) by processing like Example 1.

#### Example 4

The brown moulding board was obtained from 1000 parts (brand-name:Amilan CM-1017, made in the Toray company) of polyamide resins, and dye example (27) 1 part by processing like Example 1.

#### Example 5

The black moulding board was obtained from 1000 parts (brand-name:Amilan CM-3001, made in the Toray company) of polyamide resins, and 1 part of dye example (10) of by processing like Example 1.

#### Example 6

The red black moulding board was obtained from 1000 parts (brand-name:Amilan CM-1017, made in the Toray company) of polyamide resins, and dye example (9) 1 part by processing like Example 1.

#### Example 7

The red moulding board was obtained from 500 parts (brand-name:PBT-1401, made in the Toray company) of polybutylene terephthalates, and 1 part of dye example (16) by processing like Example 1.

#### Example 8

The orange moulding board was obtained from 1000 parts (brand-name:Amilan CM-1017, made in the Toray company) of polyamide resins, and 1 part of dye example (20) by processing like Example 1.

#### Example 9

The transparent orange moulding board was obtained from 500 parts (brand-name:diamondrex-R421081, made in a Mitsubishi Monsanto company) of polystyrene resins, and dye example (24) 2 part by processing like Example 1.

Next, Comparative Example which used 1:2 type metal complex dye which replaced only the diazo component in the metal-complex-dye dye used for this invention with something else, i.e., comparison dye, is shown.

#### Comparative Example 1

例 1 と同様に処理して透明な橙色の成形板を得た。

次に、本発明に用いる金属錯塩染料染料におけるジアゾ成分のみを別のものに代えた 1:2 型金属錯塩染料、すなわち比較染料を使用した比較例を示す。

#### 比較例 1

比較染料 (イ) を用いる外は実施例 1 と同様にして青黒色の成形板を得た。

#### 比較例 2

比較染料 (ロ) を用いる外は実施例 2 と同様にして青紫色の成形板を得た。

#### 比較例 3

比較染料 (ハ) を用いる外は実施例 3 と同様にして半透明の褐色の成形板を得た。

#### 比較例 4

比較染料 (ニ) を用いる外は実施例 4 と同様にして成形板を得た。色は淡褐色であったが、発色が悪く、満足な着色品といえるものではなかった。

#### 比較例 5

比較染料 (ホ) を用いる外は実施例 12 と同様にして橙色の成形板を得た。

#### 比較例 6

比較染料 (ヘ) を用いる外は実施例 11 と同様にして赤色の成形板を得た。

上記比較例に用いた比較染料を以下に示す。

Moulding of a blue-black colour was obtained like Example 1 except using a comparison dye (i).

#### Comparative Example 2

The moulding board of a bluish-violet colour was obtained like Example 2 except using a comparison dye (ro).

#### Comparative Example 3

The semi-transparent brown moulding board was obtained like Example 3 except using a comparison dye (ha).

#### Comparison row 4

The moulding board was obtained like Example 4 except using a comparison dye (ni).

The colour was light brown.

However, a color development is bad. It was not able to say as satisfactory coloring goods.

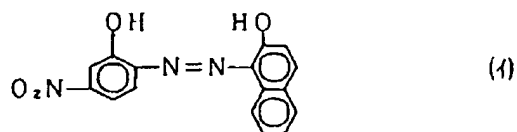
#### Comparative Example 5

The moulding board of an orange was obtained like Example 12 except using a comparison dye (ho).

#### Comparative Example 6

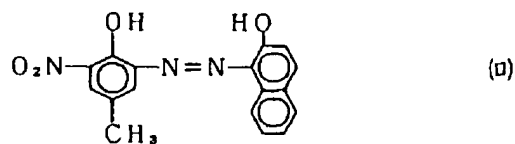
The red moulding board was obtained like Example 11 except using a comparison dye (he).

The comparison dye used for above Comparative Example is shown below.



1 : 2 型クロム錯塩

1:2 chromium complex salt



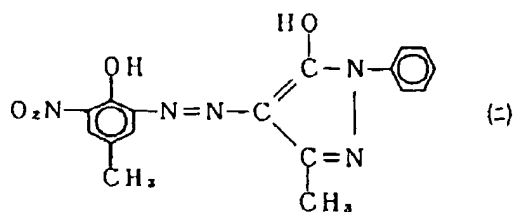
1 : 2 型クロム錯塩

1:2 chromium complex salt



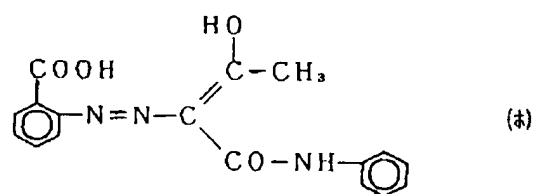
1 : 2 型クロム錯塩

1:2 chromium complex salt



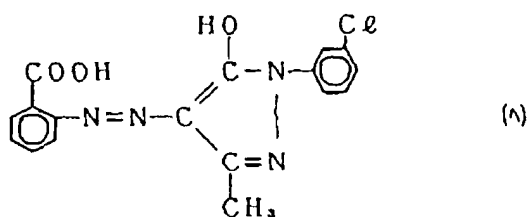
1 : 2 型クロム錯塩

1:2 chromium complex salt



1 : 2 型クロム錯塩

1:2 chromium complex salt



1 : 2 型 クロム 錯 塩

1:2 chromium complex salt

以上の実施例及び比較例に関し、耐熱性、耐光性、耐移行性及び色彩鮮明性について、下記により評価を行なった結果を第1表に示す。

**耐熱性**

射出成形の条件を 300℃とし、3分間その温度に保持した後、上記実施例と同様にテスト板を作成し、常態との変退色の度合を、グレー・スケール (JIS L0804) にて判定した。

**耐光性**

フェードメーター (カーボンアーク式) に 40 時間かけ、常態との比較をブルー・スケール (JIS L0841) にて判定した。

**耐移行性**

無着色の成形板 2 枚の間に 200g/cm<sup>2</sup> の荷重で挟み、120℃で 24 時間保持して、その無着色の成形板への汚染度合をグレー・スケール (JIS L0805) で判定した。

**色彩鮮明性**

肉眼により評価した。◎は優良、○は良、△はやや不良、×は不良をそれぞれ示す。

The following evaluated heat resistance, a light resistance, translatability-proof, and colour clearness property about the above Example and Comparative Example. A result is shown to a Table 1.

**Heat resistance**

The conditions of an injection moulding are made into 300 degrees-Celsius.

After keeping 3 minutes to the temperature, a test coupon is created like an above Example. The degree of the discoloring and fading with a normal-state was judged on the gray \* scale (JISL0804).

**Light resistance**

40 hours was spent on fade meter (carbon arc-type). The comparison with a normal-state was judged on the blue \* scale (JISL0841).

**Translatability-proof**

It pinches by the 200-g/cm<sup>2</sup> load between two colorless moulding boards. It is kept for 24 hours at 120 degrees-Celsius.

The contaminated degree to the colorless moulding board was judged on the gray \* scale (JISL0805).

**Colour clearness property**

The naked eye evaluated.

DOUBLE-CIRCLE shows excellent. CIRCLE shows good. TRIANGLE is a somewhat poor. \* show poor.

第 1 表

	No.	染料例	耐熱性 (級)	耐光性 (級)	耐移行性 (級)	樹脂	色彩	色彩鮮 明性
実 施 例	1	12	5	7	5	PA	赤	◎
	2	2	4-5	7	5	PA	紫	◎
	3	3	4-5	6	5	PA	赤紫	○
	4	27	4-5	5	5	PA	茶	○
	5	10	4-5	5	5	PA	黒	◎
	6	9	4-5	5	5	PA	赤黒	○
	7	16	5	5	5	PBT	赤	◎
	8	20	4-5	5	5	PA	橙	◎
	9	24	4	5	5	PS	橙	◎
比 較 例	1	イ	3	3	5	PA	青黒	○
	2	ロ	3	4	5	PBT	青紫	○
	3	ハ	4	4	5	PS	褐色	△
	4	ニ	1	-	5	PA	淡褐色	×
	5	ホ	2-3	5	5	PA	橙	○
	6	ヘ	4-5	5	5	PBT	赤	○

Row (L to R): Dye, heat resistance, light resistance, Translatability-proof, resin, color, clear

Column ( top to bottom): Example 1-9, Comparative example 1-6,

Color: red, purple, red purple, brown, black, red black, red, orange, orange, blue black, blue purple, blackish brown, light blackish brown, orange, red

第1表中、PA はポリアミド、 The inside of a Table 1 and PA are polyamide.  
PBT はポリブチレンテフタレ PBT is a polybutylene terephthalate. PS each

ート、PS はポリスチレンを、  
それぞれ示す。また、比較例 4  
については、熱による退色が著  
しく、耐光性を判定することが  
できなかった。

shows a polystyrene.

Moreover, about Comparative Example 4, the  
fading by heat is remarkable. The light  
resistance was not able to be judged.